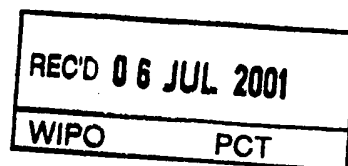


PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]



出願人又は代理人 の書類記号 558070	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JPO0/04803	国際出願日 (日.月.年) 17.07.00	優先日 (日.月.年) 21.07.99	
国際特許分類 (IPC) Int. Cl ⁷ C08F210/00, C08L23/00, C08J5/18, B32B27/00			
出願人 (氏名又は名称) 住友化学工業株式会社			

- 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。
☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で _____ ページである。

- この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
 - ☒ 国際予備審査報告の基礎
 - ☐ 優先権
 - ☒ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - ☐ 発明の単一性の欠如
 - ☐ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - ☐ ある種の引用文献
 - ☐ 国際出願の不備
 - ☒ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 15.01.01	国際予備審査報告を作成した日 25.06.01		
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 三谷 祥子 印	4 J	9362
電話番号 03-3581-1101 内線 6832			

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語
3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

Ⅲ. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不成成

1. 次にに関して、当該請求の範囲に記載されている発明の新規性、進歩性又は産業上の利用可能性につき、次の理由により審査しない。

☒ 国際出願全体

☐ 請求の範囲 _____

理由：

☐ この国際出願又は請求の範囲 _____ は、国際予備審査をすることを要しない次の事項を内容としている（具体的に記載すること）。

☒ 明細書、請求の範囲若しくは図面（次に示す部分）又は請求の範囲 _____ の記載が、不明確であるため、見解を示すことができない（具体的に記載すること）。

明細書の記載をみても、請求の範囲1の「オレフィン系共重合体」の製造方法全てを特定できない。オレフィン系共重合体の組成は製造条件によって決まるから、請求の範囲1の「オレフィン系共重合体」の組成を特定することができない。したがって、請求の範囲1の「オレフィン系共重合体」は不明確。

このため、請求の範囲1の「オレフィン系共重合体」を構成成分として含む、請求の範囲2, 3の「熱可塑性樹脂組成物」、請求の範囲4の「ペレット」、請求の範囲5の「成形体」、請求の範囲6の「シート又はフィルム」、請求の範囲7の「積層体」、請求の範囲8の「基材シート又はフィルム」、請求の範囲9の「粘着シート又はフィルム」も不明確。

☒ 全部の請求の範囲又は請求の範囲 _____ が、明細書による十分な裏付けを欠くため、見解を示すことができない。

☐ 請求の範囲 _____ について、国際調査報告が作成されていない。

2. ヌクレオチド又はアミノ酸の配列表が実施細則の附属書C（塩基配列又はアミノ酸配列を含む明細書等の作成のためのガイドライン）に定める基準を満たしていないので、有効な国際予備審査をすることができない。

☐ 書面による配列表が提出されていない又は所定の基準を満たしていない。

☐ フレキシブルディスクによる配列表が提出されていない又は所定の基準を満たしていない。

VII. 国際出願に対する意見

請求の範囲、明細書及び図面の明瞭性又は請求の範囲の明細書による十分な裏付についての意見を次に示す。

請求の範囲1では、「オレフィン系共重合体」を、性状の評価結果（引張切断時強さ）と評価結果から導き出される各種近似値（式1、式2中の変数）のみで特定している。これに対して明細書では、この「オレフィン系共重合体」の製造方法について「公知のチーグラ－・ナッタ法触媒又は公知のシングルサイト触媒（メタロセン系）」と記載し、多数の文献名や製造条件を挙げている（明細書18-53頁、実施例）。

請求の範囲1の「オレフィン系共重合体」は明細書18-53頁に記載された方法により製造される全ての重合体を指すものではないことは明らかであって、請求の範囲1に記載された条件を満たすオレフィン系重合体は明細書18-53頁に記載された方法により得られる重合体から選択された一部分、すなわち、明細書18-53頁に記載された重合条件から選択された条件下で製造することによって得られる重合体である。

ところが、一般にオレフィン系重合体の製造においては、触媒・モノマーなどの多数の条件のそれぞれが僅かに変化することによって、得られる重合体の性状が大きく変化し、しかも、各条件と重合体性状との相関は理論的に確立されていない。このため、目標とするオレフィン系重合体の性状や物性が決定されても、この性状や物性を達成する製造条件を予め完全に設計することは困難であり、常に「条件設定→試作→評価→条件変更」を繰り返して製造方法を確立する必要がある。

このような一般的傾向がある上、本願の明細書で実施例として例示された製造方法は極僅かであるため、請求の範囲1の「オレフィン系共重合体」の製造方法を決定するためには、明細書の記載を参考にしても、膨大な「条件設定→試作→評価→条件変更」を繰り返す必要がある。

このような明細書の記載では、請求の範囲1は十分に裏付けされているとは認められないし、請求の範囲1の「オレフィン系共重合体」を構成成分とする請求の範囲2-9についても十分に裏付けされているとは認められない。

請求の範囲1の「オレフィン系共重合体」の製造方法が不明瞭であるため、許容されるモノマー組成なども不明瞭であり、請求の範囲1の「オレフィン系共重合体」を高分子化合物として十分に特定することができない。このため、請求項1、2-9を先行技術と比較して新規性・進歩性について見解を示すことができない。

PCT
NOTIFICATION OF TRANSMITTAL
OF COPIES OF TRANSLATION
OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 72.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

JINNO, Naoyoshi
Sumitomo Chemical Company,
Limited, Intellectual Property
Dept.
5-33, Kitahama 4-chome, Chuo-ku
Osaka-shi, Osaka 541-8550
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 12 December 2001 (12.12.01)	
Applicant's or agent's file reference 558070	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP00/04803	International filing date (day/month/year) 17 July 2000 (17.07.00)
Applicant SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED et al	

1. Transmittal of the translation to the applicant.

The International Bureau transmits herewith a copy of the English translation made by the International Bureau of the international preliminary examination report established by the International Preliminary Examining Authority.

2. Transmittal of the copy of the translation to the elected Offices.

The International Bureau notifies the applicant that copies of that translation have been transmitted to the following elected Offices requiring such translation:

US

The following elected Offices, having waived the requirement for such a transmittal at this time, will receive copies of that translation from the International Bureau only upon their request:

DE,KR,SG

3. Reminder regarding translation into (one of) the official language(s) of the elected Office(s).

The applicant is reminded that, where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report.

It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned (Rule 74.1). See Volume II of the PCT Applicant's Guide for further details.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Eliott PERETTI
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

Translation

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 558070	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/04803	International filing date (day/month/year) 17 July 2000 (17.07.00)	Priority date (day/month/year) 21 July 1999 (21.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 210/00, C08L 23/00, C08J 5/18, B32B 27/00		
Applicant SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input checked="" type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 15 January 2001 (15.01.01)	Date of completion of this report 25 June 2001 (25.06.2001)
Name and mailing address of the IPEA/IP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

International application No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

PCT/JP00/04803

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application no.

PCT/JP00/04803

III. Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

1. The questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non obvious), or to be industrially applicable have not been examined in respect of:

☒ the entire international application.

☐ claims Nos. _____

because:

☐ the said international application, or the said claims Nos. _____
relate to the following subject matter which does not require an international preliminary examination (*specify*):

☒ the description, claims or drawings (*indicate particular elements below*) or said claims Nos. _____
are so unclear that no meaningful opinion could be formed (*specify*):

See supplemental sheet for continuation of Box III. 1.

☒ the claims, or said claims Nos. _____ are so inadequately supported
by the description that no meaningful opinion could be formed.

☐ no international search report has been established for said claims Nos. _____

2. A meaningful international preliminary examination cannot be carried out due to the failure of the nucleotide and/or amino acid sequence listing to comply with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions:

☐ the written form has not been furnished or does not comply with the standard.

☐ the computer readable form has not been furnished or does not comply with the standard.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application no.

PCT/JP 00/04803

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: III. 1.

From the description, it is impossible to specify the entire process for producing "olefin copolymers" of Claim 1, and since the composition of an olefin copolymer is determined by the production conditions it is impossible to specify the composition of "olefin copolymers" of Claim 1. Therefore, the "olefin copolymers" of Claim 1 are unclear.

Consequently, "thermoplastic resin compositions" of Claims 2 and 3, "pellets" of Claim 4, "moulded products" of Claim 5, "sheet or film" of Claim 6, laminate" of Claim 7, "base sheet or film" of Claim 8 and "adhesive sheet or film" of Claim 9, which include an "olefin copolymer" of Claim 1 as a constituent, are also unclear.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/JP 00/04803

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

In Claim 1, the "olefin copolymer" is specified only by the results of evaluation of an intrinsic property "strength at tensile shear", and approximate values derived from the results of evaluation (the variables in Equation 1 and Equation 2). In relation to the process for producing an "olefin copolymer", the description mentions "a known Ziegler-Natta catalyst or known single-site catalyst (metallocene system)", and cites various references and production conditions (description, pages 18-53 and examples).

It is clear that not all polymers that can be produced by a process indicated in pages 18-53 of the description are "olefin copolymers" as described in Claim 1; only some polymers selected from polymers which can be obtained by a process indicated in pages 18-53 of the description are olefin polymers satisfying the conditions in Claim 1, and thus these are polymers obtained by production under conditions selected from the polymerization conditions indicated in pages 18-53 of the description.

In this connection, in producing olefin copolymers, the properties of the resulting copolymer can be markedly changed by small changes in numerous conditions such the catalyst and the monomers, and there is no theoretically established correlation between conditions and polymer properties. Therefore, although the intended olefin polymer may have a defined nature or property, it is difficult to completely design the production conditions beforehand so as to obtain this nature or property, and it is ordinarily necessary to establish a production process by repeated "design of conditions → trial production →

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

PCT/JP 00/04803

VIII. Certain observations on the international application

evaluation → modification of conditions".

Given this common tendency, extremely few production processes are presented as examples in the description of the present application, and therefore although the account in the description might serve as a source of reference for determining the production process for an "olefin copolymer" of Claim 1, this needs to be extended by repeated "design of conditions → trial production → evaluation → modification of conditions".

The account in the description, therefore, does not fully support Claim 1; and Claims 2-9, in which an "olefin copolymer" of Claim 1 is a constituent, are also not fully supported by the description.

The fact that the process for producing "olefin copolymers" of Claim 1 is unclear means that aspects such as the permitted monomer composition are also unclear, so that the "olefin copolymers" of Claim 1 cannot be fully specified as macromolecular compounds. Therefore, it is impossible to compare Claims 2-9 with the prior art and express an opinion as to the novelty and inventive step.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INFORMATION CONCERNING ELECTED
OFFICES NOTIFIED OF THEIR ELECTION

(PCT Rule 61.3)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

JINNO, Naoyoshi
Sumitomo Chemical Company,
Limited, Intellectual Property
Dept.
5-33, Kitahama 4-chome, Chuo-ku
Osaka-shi, Osaka 541-8550
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 19 March 2001 (19.03.01)		IMPORTANT INFORMATION	
Applicant's or agent's file reference 558070			
International application No. PCT/JP00/04803	International filing date (day/month/year) 17 July 2000 (17.07.00)	Priority date (day/month/year) 21 July 1999 (21.07.99)	
Applicant SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED et al			

1. The applicant is hereby informed that the International Bureau has, according to Article 31(7), notified each of the following Offices of its election:

National :DE,KR,US

2. The following Offices have waived the requirement for the notification of their election; the notification will be sent to them by the International Bureau only upon their request:

National :SG

3. The applicant is reminded that he must enter the "national phase" **before the expiration of 30 months from the priority date** before each of the Offices listed above. This must be done by paying the national fee(s) and furnishing, if prescribed, a translation of the international application (Article 39(1)(a)), as well as, where applicable, by furnishing a translation of any annexes of the international preliminary examination report (Article 36(3)(b) and Rule 74.1).

Some offices have fixed time limits expiring later than the above-mentioned time limit. For detailed information about the applicable time limits and the acts to be performed upon entry into the national phase before a particular Office, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 G neva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer: Antonia Muller</p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p>
---	--

PATENT COOPERATION TREATY

BEST AVAILABLE COPY
PCTNOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

JINNO, Naoyoshi
Sumitomo Chemical Company,
Limited, Intellectual Property
Dept.
5-33, Kitahama 4-chome, Chuo-ku
Osaka-shi, Osaka 541-8550
JAPON

Date of mailing (day/month/year)

25 January 2001 (25.01.01)

Applicant's or agent's file reference

558070

IMPORTANT NOTICE

International application No.

PCT/JP00/04803

International filing date (day/month/year)

17 July 2000 (17.07.00)

Priority date (day/month/year)

21 July 1999 (21.07.99)

Applicant

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

DE,SG

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 25 January 2001 (25.01.01) under No. WO 01/05853

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

J. Zahra

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Telephone No. (41-22) 338.83.38

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年1月25日 (25.01.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/05853 A1

(51) 国際特許分類: C08F 210/00, C08L 23/00,
101/00, C08J 5/18, C09J 7/02, B32B 27/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/04803

(22) 国際出願日: 2000年7月17日 (17.07.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平11/206054 1999年7月21日 (21.07.1999) JP
特願平11/257718 1999年9月10日 (10.09.1999) JP
特願平11/351407 1999年12月10日 (10.12.1999) JP
特願2000/28133 2000年2月4日 (04.02.2000) JP

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 常法寺博文 (JOHOJI, Hirofumi) [JP/JP]; 〒290-0073 千葉県市原市国分寺台中央7-13-8 Chiba (JP). 穂積英威 (HOZUMI, Hidetake) [JP/JP]; 〒299-0125 千葉県市原市有秋台西1-9-522 Chiba (JP). 小川敦子 (OGAWA, Atsuko) [JP/JP]; 〒244-0816 神奈川県横浜市戸塚区上倉田町259-5-1004 Kanagawa (JP). 西山忠明 (NISHIYAMA, Tadaaki) [JP/JP]; 〒299-0125 千葉県市原市有秋台西1-9-434 Chiba (JP).

(74) 代理人: 神野直美, 外 (JINNO, Naoyoshi et al.); 〒541-8550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友化学工業株式会社 知的財産部内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): DE, KR, SG, US.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

BEST AVAILABLE COPY

WO 01/05853 A1

(54) Title: OLEFIN COPOLYMER

(54) 発明の名称: オレフィン系共重合体

(57) Abstract: An olefin copolymer which (1) has a tensile strength at break as measured in accordance with JIS K 6251 of 2.0 MPa or lower and, (2) when blended with a polypropylene resin having a 20 °C -xylene soluble content of 20 wt.% or lower, gives a resin composition whose tensile elongation at break, EB (%), as measured in accordance with JIS K 6251 satisfies the following relationships (1): $R [3/5] - R [2/6] \geq 0.15$; and (2) $S [2/6] \geq -800$ (wherein $R [3/5]$ and $R [2/6]$ are the coefficients of multiple correlation obtained by approximation from a curve obtained by plotting EB (%) as ordinate and olefin copolymer content by weight in the resin composition Pa as abscissa; and $S [2/6]$ is the slope obtained from the curve by approximation); a thermoplastic resin composition comprising the olefin copolymer; and a base sheet or film comprising the thermoplastic resin composition.

[続葉有]

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 00/04803

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08F210/00, C08L23/00, C08L101/00, C08J5/18, C09J7/02, B32B27/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08F210/00, C08L23/00, C08L101/00, C08J5/18, C09J7/02, B32B27/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO, 97/45466, A1 (三井石油化学工業株式会社) 4. 12月. 1997 (04. 12. 97), 全明細書 & JP, 11-5818, A & EP, 842957, A1 & CN, 1198169, A & AU, 9729762, A & KR, 99035898, A	1-9
A	JP, 8-183813, A (三菱化学株式会社) 16. 7月. 1996 (16. 07. 96), 全明細書 (ファミリーなし)	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 10. 00

国際調査報告の発送日

17. 10. 00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

印

4 J

9362

電話番号 03-3581-1101 内線 6832

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

JINNO, Naoyoshi
Sumitomo Chemical Company,
Limited, Intellectual Property
Dept.
5-33, Kitahama 4-chome, Chuo-ku
Osaka-shi, Osaka 541-8550
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 18 August 2000 (18.08.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 558070	International application No. PCT/JP00/04803

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED (for all designated States except US)
JOHOJI, Hirofumi et al (for US)

International filing date : 17 July 2000 (17.07.00)
Priority date(s) claimed : 21 July 1999 (21.07.99)
10 September 1999 (10.09.99)
10 December 1999 (10.12.99)
04 February 2000 (04.02.00)

Date of receipt of the record copy
by the International Bureau : 28 July 2000 (28.07.00)

List of designated Offices :

National : DE, KR, SG, US

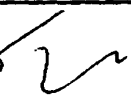
ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase
- ☒ confirmation of precautionary designations
- ☒ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer: Susumu Kuba 
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

INFORMATION ON TIME LIMITS FOR ENTERING THE NATIONAL PHASE

The applicant is reminded that the "national phase" must be entered before each of the designated Offices indicated in the Notification of Receipt of Record Copy (Form PCT/IB/301) by paying national fees and furnishing translations, as prescribed by the applicable national laws.

The time limit for performing these procedural acts is **20 MONTHS** from the priority date or, for those designated States which the applicant elects in a demand for international preliminary examination or in a later election, **30 MONTHS** from the priority date, provided that the election is made before the expiration of 19 months from the priority date. Some designated (or elected) Offices have fixed time limits which expire even later than 20 or 30 months from the priority date. In other Offices an extension of time or grace period, in some cases upon payment of an additional fee, is available.

In addition to these procedural acts, the applicant may also have to comply with other special requirements applicable in certain Offices. It is the applicant's responsibility to ensure that the necessary steps to enter the national phase are taken in a timely fashion. Most designated Offices do not issue reminders to applicants in connection with the entry into the national phase.

For detailed information about the procedural acts to be performed to enter the national phase before each designated Office, the applicable time limits and possible extensions of time or grace periods, and any other requirements, see the relevant Chapters of Volume II of the PCT Applicant's Guide. Information about the requirements for filing a demand for international preliminary examination is set out in Chapter IX of Volume I of the PCT Applicant's Guide.

GR and ES became bound by PCT Chapter II on 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, and may, therefore, be elected in a demand or a later election filed on or after 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, regardless of the filing date of the international application. (See second paragraph above.)

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

CONFIRMATION OF PRECAUTIONARY DESIGNATIONS

This notification lists only specific designations made under Rule 4.9(a) in the request. It is important to check that these designations are correct. Errors in designations can be corrected where precautionary designations have been made under Rule 4.9(b). The applicant is hereby reminded that any precautionary designations may be confirmed according to Rule 4.9(c) before the expiration of 15 months from the priority date. If it is not confirmed, it will automatically be regarded as withdrawn by the applicant. There will be no reminder and no invitation. Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying the designated State concerned (with an indication of the kind of protection or treatment desired) and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.

REQUIREMENTS REGARDING PRIORITY DOCUMENTS

For applicants who have not yet complied with the requirements regarding priority documents, the following is recalled.

Where the priority of an earlier national, regional or international application is claimed, the applicant must submit a copy of the said earlier application, certified by the authority with which it was filed ("the priority document") to the receiving Office (which will transmit it to the International Bureau) or directly to the International Bureau, before the expiration of 16 months from the priority date, provided that any such priority document may still be submitted to the International Bureau before that date of international publication of the international application, in which case that document will be considered to have been received by the International Bureau on the last day of the 16-month time limit (Rule 17.1(a)).

Where the priority document is issued by the receiving Office, the applicant may, instead of submitting the priority document, request the receiving Office to prepare and transmit the priority document to the International Bureau. Such request must be made before the expiration of the 16-month time limit and may be subjected by the receiving Office to the payment of a fee (Rule 17.1(b)).

If the priority document concerned is not submitted to the International Bureau or if the request to the receiving Office to prepare and transmit the priority document has not been made (and the corresponding fee, if any, paid) within the applicable time limit indicated under the preceding paragraphs, any designated State may disregard the priority claim, provided that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Where several priorities are claimed, the priority date to be considered for the purposes of computing the 16-month time limit is the filing date of the earliest application whose priority is claimed.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04803

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F210/00, C08L23/00, C08L101/00, C08J5/18, C09J7/02, B32B27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F210/00, C08L23/00, C08L101/00, C08J5/18, C09J7/02, B32B27/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO, 97/45466, A1 (Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.), 04 December, 1997 (04.12.97), entire specification & JP, 11-5818, A & EP, 842957, A1 & CN, 1198169, A & AU, 9729762, A & KR, 99035898, A	1-9
A	JP, 8-183813, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 16 July, 1996 (16.07.96), entire specification (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 October, 2000 (05.10.00)Date of mailing of the international search report
17 October, 2000 (17.10.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年1月25日 (25.01.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/05853 A1

(51) 国際特許分類: C08F 210/00, C08L 23/00,
101/00, C08J 5/18, C09J 7/02, B32B 27/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/04803

(22) 国際出願日: 2000年7月17日 (17.07.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平11/206054 1999年7月21日 (21.07.1999) JP
特願平11/257718 1999年9月10日 (10.09.1999) JP
特願平11/351407
1999年12月10日 (10.12.1999) JP
特願2000/28133 2000年2月4日 (04.02.2000) JP

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 常法寺博文
(JOHOJI, Hirofumi) [JP/JP]; 〒290-0073 千葉県市原市
国分寺台中央7-13-8 Chiba (JP). 穂積英威 (HOZUMI,
Hidetake) [JP/JP]; 〒299-0125 千葉県市原市有秋台西
1-9-522 Chiba (JP). 小川敦子 (OGAWA, Atsuko) [JP/JP];
〒244-0816 神奈川県横浜市戸塚区上倉田町259-5-
1004 Kanagawa (JP). 西山忠明 (NISHIYAMA, Tadaaki)
[JP/JP]; 〒299-0125 千葉県市原市有秋台西1-9-434
Chiba (JP).

(74) 代理人: 神野直美, 外 (JINNO, Naoyoshi et al.); 〒
541-8550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住
友化学工業株式会社 知的財産部内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): DE, KR, SG, US.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学
工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY,
LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府大阪市中央区北
浜四丁目5番33号 Osaka (JP).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。



WO 01/05853 A1

(54) Title: OLEFIN COPOLYMER

(54) 発明の名称: オレフィン系共重合体

(57) Abstract: An olefin copolymer which (1) has a tensile strength at break as measured in accordance with JIS K 6251 of 2.0 MPa or lower and, (2) when blended with a polypropylene resin having a 20 °C -xylene soluble content of 20 wt.% or lower, gives a resin composition whose tensile elongation at break, EB (%), as measured in accordance with JIS K 6251 satisfies the following relationships (1): $R [3/5] \cdot R [2/6] \geq 0.15$; and (2) $S [2/6] \geq -800$ (wherein $R [3/5]$ and $R [2/6]$ are the coefficients of multiple correlation obtained by approximation from a curve obtained by plotting EB (%) as ordinate and olefin copolymer content by weight in the resin composition Pa as abscissa; and $S [2/6]$ is the slope obtained from the curve by approximation); a thermoplastic resin composition comprising the olefin copolymer; and a base sheet or film comprising the thermoplastic resin composition.

[続葉有]



(57) 要約:

(1) JIS K 6251に準拠して測定した引張切断時強さが2.0 MPa以下であり、

かつ、

(2) 20℃キシレン可溶成分が20 wt%以下のポリプロピレン系樹脂とブレンドした場合に、得られる樹脂組成物のJIS K 6251に準拠して測定した引張切断時伸びEB (%) が、下記(式1)、(式2)を充足する、

$$R[3/5] - R[2/6] \geq 0.15 \dots (式1)$$

$$S[2/6] \geq -800 \dots (式2)$$

(式中、 $R[3/5]$ 、 $R[2/6]$ は、EB (%)を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率Paを横軸にプロットして得られる曲線において近似により得られる重相関係数であり、 $S[2/6]$ は、該曲線において近似により得られる勾配である。)

オレフィン系共重合体、該オレフィン系共重合体からなる熱可塑性樹脂組成物、および該熱可塑性樹脂組成物を含有する基材シート又はフィルム。

明細書

オレフィン系共重合体

5 技術分野

本発明は、オレフィン系共重合体及び、熱可塑性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、本発明は、柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性、引張伸び特性に優れ、柔軟性、耐熱性、耐候性のバランス、及び表面性状安定性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供できるオレフィン系共重合体及び、それらの性能を有する熱可塑性樹脂組成物に関する。

背景技術

軟質塩化ビニル樹脂は、柔軟性、耐熱性、耐傷つき性、透明性等の性能に優れた材料であり、広範の用途に用いられている。しかしながら、近年の環境問題に対する材料要求の中で、従来、軟質塩化ビニルが用いられてきた用途において、非軟質塩化ビニル材料への代替要求が高まっている。かかる背景の中で、オレフィン成分のみからなる軟質材料として、エチレン- α -オレフィン共重合体と結晶性ポリプロピレン樹脂からなる樹脂組成物が柔軟性、透明性、機械的強度、耐白化性及び耐寒性に優れた熱可塑性樹脂組成物（特開平7-102126号公報等）として知られている。しかしながら、特開平8-301927号公報に紹介されるようにエチレン- α -オレフィン共重合体に由来する表面のべたつき問題が残っており、実用化には到達していない。一方、これらのべたつきを改良する試みとしては、エチレン- α -オレフィン等からなる共重合体を電子線や過酸化物により架橋する方法も提案されているが（特開平8-301927号公報、特開平9-104720号公報）未だ十分なものとは言い難い。

一方、粘着シート又はフィルムは、塩化ビニル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等を基材フィルムとし、アクリル系、ゴム系等を主成分とする粘着剤層か

ら構成され、建築資材やステンレス、アルミ板、家電製品、精密機械、自動車等の保管や輸送時の傷付きや汚れの防止、曲げ加工やプレス加工等の二次加工工程時における傷付きを防止するための表面保護フィルム、及び包装梱包時の固定や結束用のテープとして多用されている。しかしながら、塩化ビニル樹脂を基材とする粘着フィルムは、柔軟性、耐熱性、耐傷付き性、透明性等の性能に優れているが、近年の環境問題に対する材料要求の中で、非塩素系材料への転換要求が高まっている。一方非塩素系材料としては、従来から、ポリエチレンやポリプロピレンを基材とする粘着フィルムも一部使用されているものの、例えば、被着体への密着性や加工時の延伸性等の高度な柔軟性を要求される用途においては、十分満足できるものとは言い難かった。一方、かかる状況を受けて、柔軟性の付与を目的として、柔軟性の優れたエチレン- α -オレフィン共重合体をポリエチレンやポリプロピレンへ添加する試みもされているが、柔軟性を上げるために該エチレン- α -オレフィン共重合体を過剰に添加すると、耐熱性が大きく損なわれたり、表面べたつきが生じるという問題点が存在する。又、オレフィン系ポリマーを使った非塩素系材料である、ポリプロピレンにスチレン系ブロック共重合体をブレンドした材料においては、塩化ビニル樹脂に比べて、柔軟性が不十分であるほか、スチレンブロックユニットを大量に含有するため、使用条件すなわち屋外暴露時の耐候性、とりわけ紫外線安定性が必ずしも十分ではなく、野外で使

5
10
15
20

用した場合の物性低下が問題となる場合があった。

発明の開示

かかる状況において、本発明者らは、ポリオレフィン樹脂とブレンドした場合に、柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性、引張伸び特性に優れ、柔軟性、耐熱性、耐候性のバランスにも優れた組成物を与えるのみでなく、自動車の内装耐候試験のような高温耐熱試験後にみられるべたつき現象を防止できる新規な改質材の探索を鋭意進めてきた結果、ある特定の物性を有する新規なオレフィン系共重合体を用いることにより、上記の課題が解決されられることを見出した。

25

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物を含有してなる基材シート又はフィルムを用いることにより、上記の課題が解決されされることをも見出し、本発明を完成させるに至った。

- 本発明が解決しようとする課題は、塩素を含まず、オレフィンのみからなり、
- 5 柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性、引張伸び特性に優れ、柔軟性、耐熱性、耐候性のバランスにも優れかつ、加熱促進試験後においても表面性状の悪化を発生しない熱可塑性樹脂組成物を与えるオレフィン共重合体及び、該オレフィン系共重合体を用いた熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

すなわち、本発明は

- 10 (1) J I S K 6 2 5 1 に準拠して測定した引張切断時強さが 2. 0 M P a 以下であり、かつ

- (2) 20℃キシレン可溶成分が 20 w t % 以下のポリプロピレン系樹脂とブレンドした場合に、得られる樹脂組成物の引張切断時伸び E B (%) が、下記関係式 (式 1)、(式 2) を充足する、オレフィン系共重合体、及び、該オレフィン
- 15 系共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物に係るものである。

$$R [3 / 5] - R [2 / 6] \geq 0. 1 5 \quad \cdots \text{ (式 1)}$$

$$S [2 / 6] \geq - 8 0 0 \quad \cdots \text{ (式 2)}$$

- (R [3 / 5]、R [2 / 6] は、樹脂組成物の引張切断時伸び E B (%) (J I S K 6 2 5 1 に準拠) を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率 P a を横軸にプロットして得られる曲線の 5 次重回帰により
- 20 求められる重回帰式の P a = 0. 3 0 ~ 0. 5 0、P a = 0. 2 0 ~ 0. 6 0 (P a は樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率を示す) の区間領域の重回帰曲線を最少 2 乗法により近似して得られる一次直線の重相関係数を示す。S [2 / 6] は、P a = 0. 2 0 ~ 0. 6 0 の区間領域において、
- 25 上記の重回帰曲線を最少 2 乗法により近似して得られる一次直線 (式) の勾配を示す。なお、上記の重回帰式は、少なくとも、P a = 0. 0 0、0. 2 0、0. 3 0、0. 4 0、0. 5 0、0. 6 0、0. 7 0 の 7 点におけるデータを含むこ

とを必須とし、更にそれ以上の場合には、全P a値が、相互に0.10以下の一定の間隔であることを必須とする。)

発明を実施するための最良の形態

- 5 本発明のオレフィン系共重合体とは、エチレン、炭素数3～20の α -オレフィン、ポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される2種類以上のモノマー成分を共重合して得られる共重合体、これらのモノマーを用いた単独重合により得られる重合体、または共重合体様の構造を有する重合体を指す。かかるオレフィン系共重合体を構成するモノマーの具体例としては下記
- 10 (a)～(d)のモノマーが例示される。

(a) α -オレフィン

- 本発明において使用される、炭素数3～20の α -オレフィンとしては、直鎖状及び分岐状の α -オレフィンが含まれ、たとえば、直鎖状の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、
- 15 1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ナノデセン、1-エイコセン等が例示され、分岐状の α -オレフィンとしては、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ヘキセン、2, 2,
- 20 4-トリメチル-1-ペンテン等が例示され、好ましくは直鎖状のプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン 等である。

(b) ポリエン化合物

- 本発明において好適に使用されるポリエン化合物としては、二重結合間に単結合を1つ挟んだいわゆる共役ポリエン化合物や、それ以外の非共役ポリエン化合物が含まれる。共役ポリエン化合物としては、脂肪族共役ポリエン化合物及び脂
- 25 環族共役ポリエン化合物等があげられる。脂肪族共役ポリエン化合物としては直

鎖状脂肪族共役ポリエン化合物及び、分岐状脂肪族共役ポリエン化合物が含まれる。また、脂肪族共役ポリエン化合物及び脂環族共役ポリエン化合物は、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基等を含んでいてもよい。脂肪族共役ポリエン化合物としては、たとえば、1, 3-
5 ブタジエン、イソプレン、2-エチル-1, 3-ブタジエン、2-プロピル-1, 3-ブタジエン、2-イソプロピル-1, 3-ブタジエン、2-ヘキシル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジエチル-1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ヘキサジエン、2-メチル-1, 3-オクタジエン、2-メチル-1, 3-
10 デカジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ヘキサジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-オクタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-デカジエン等が例示される。脂環族共役ポリエン化合物としては、たとえば、2-メチル-1, 3-シクロペンタジエン、2-メチル-1, 3-シクロヘキサジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-シクロペンタジエン、2, 3-
15 -ジメチル-1, 3-シクロヘキサジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン、1-フルオロ-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ペンタジエン、2-クロロ-1, 3-シクロペンタジエン、2-クロロ-1, 3-シクロヘキサジエン等が例示される。

非共役ポリエン化合物としては、脂肪族非共役ポリエン化合物、脂環族非共役
20 ポリエン化合物及び芳香族非共役ポリエン化合物等があげられる。脂肪族非共役ポリエン化合物としては直鎖状脂肪族非共役ポリエン化合物及び分岐状脂肪族非共役ポリエン化合物が含まれる。また、脂肪族非共役ポリエン化合物、脂環族非共役ポリエン化合物及び芳香族非共役ポリエン化合物は、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基等を含んでいても
25 よい。脂肪族非共役ポリエン化合物のとしては、たとえば、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 6-オクタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン、1, 13-テ

トラデカジエン、1, 5, 9-デカトリエン、3-メチル-1, 4-ヘキサジエン、
 4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、
 4-エチル-1, 4-ヘキサジエン、3-メチル-1, 5-ヘキサジエン、3-
 3-ジメチル-1, 4-ヘキサジエン、3, 4-ジメチル-1, 5-ヘキサジエン、
 5 ン、5-メチル-1, 4-ヘプタジエン、5-エチル-1, 4-ヘプタジエン、
 5-メチル-1, 5-ヘプタジエン、6-メチル-1, 5-ヘプタジエン、5-
 エチル-1, 5-ヘプタジエン、3-メチル-1, 6-ヘプタジエン、4-メチ
 ル-1, 6-ヘプタジエン、4, 4-ジメチル-1, 6-ヘプタジエン、4-エ
 チル-1, 6-ヘプタジエン、4-メチル-1, 4-オクタジエン、5-メチル
 10 -1, 4-オクタジエン、4-エチル-1, 4-オクタジエン、5-エチル-1
 , 4-オクタジエン、5-メチル-1, 5-オクタジエン、6-メチル-1, 5-
 -オクタジエン、5-エチル-1, 5-オクタジエン、6-エチル-1, 5-オ
 クタジエン、6-メチル-1, 6-オクタジエン、7-メチル-1, 6-オクタ
 ジエン、6-エチル-1, 6-オクタジエン、6-プロピル-1, 6-オクタジ
 15 エン、6-ブチル-1, 6-オクタジエン、4-メチル-1, 4-ノナジエン、
 5-メチル-1, 4-ノナジエン、4-エチル-1, 4-ノナジエン、5-エチ
 ル-1, 4-ノナジエン、5-メチル-1, 5-ノナジエン、6-メチル-1,
 5-ノナジエン、5-エチル-1, 5-ノナジエン、6-エチル-1, 5-ノナ
 ジエン、6-メチル-1, 6-ノナジエン、7-メチル-1, 6-ノナジエン、
 20 6-エチル-1, 6-ノナジエン、7-エチル-1, 6-ノナジエン、7-メチ
 ル-1, 7-ノナジエン、8-メチル-1, 7-ノナジエン、7-エチル-1,
 7-ノナジエン、5-メチル-1, 4-デカジエン、5-エチル-1, 4-デカ
 ジエン、5-メチル-1, 5-デカジエン、6-メチル-1, 5-デカジエン、
 5-エチル-1, 5-デカジエン、6-エチル-1, 5-デカジエン、6-メチ
 25 ル-1, 6-デカジエン、6-エチル-1, 6-デカジエン、7-メチル-1,
 6-デカジエン、7-エチル-1, 6-デカジエン、7-メチル-1, 7-デカ
 ジエン、8-メチル-1, 7-デカジエン、7-エチル-1, 7-デカジエン、

8-エチル-1, 7-デカジエン、8-メチル-1, 8-デカジエン、9-メチル-1, 8-デカジエン、8-エチル-1, 8-デカジエン、6-メチル-1, 6-ウンデカジエン、9-メチル-1, 8-ウンデカジエン、6, 10-ジメチル1, 5, 9-ウンデカトリエン、5, 9-ジメチル-1, 4, 8-デカトリエン、4-エチリデン8-メチル-1, 7-ノナジエン、13-エチル-9-メチル-1, 9, 12-ペンタデカトリエン、5, 9, 13-トリメチル-1, 4, 8, 12-テトラデカジエン、8, 14, 16-トリメチル-1, 7, 14-ヘキサデカトリエン、4-エチリデン-12-メチル-1, 11-ペンタデカジエン等が例示される。脂環族非共役ポリエン化合物としては、たとえば、ビニルシクロヘキセン、5-ビニル2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、シクロオクタジエン、2, 5-ノルボルナジエン、2-メチル-2, 5-ノルボルナジエン、2-エチル-2, 5-ノルボルナジエン、2, 3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、1, 4-ジビニルシクロヘキサン、1, 3-ジビニルシクロヘキサン、1, 3-ジビニルシクロペンタン、1, 5-ジビニルシクロオクタン、1-アリル-4-ビニルシクロヘキサン、1, 4-ジアリルシクロヘキサン、1-アリル-5-ビニルシクロオクタン、1, 5-ジアリルシクロオクタン、1-アリル-4-イソプロペニルシクロヘキサン、1-イソプロペニル-4-ビニルシクロヘキサン、1-イソプロペニル-3-ビニルシクロペンタン、メチルテトラヒドロインデン等が例示される。芳香族非共役ポリエン化合物としては、たとえば、ジビニルベンゼン、ビニルイソプロペニルベンゼン等があげられる。

25 (c) 環状オレフィン化合物

本発明におけるオレフィン重合体を構成するに使用しうる、環状オレフィンとしては、たとえば、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボ

ルネン、5-プロピルノルボルネン、5, 6-ジメチルノルボルネン、1-メチ
 ルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5, 5, 6-トリメチルノルボルネ
 ン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、5-エチリデンノ
 ルボルネン、5-ビニルノルボルネン、1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3
 5 , 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチル-1, 4, 5
 , 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレ
 ン、2-エチル-1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8,
 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ
 -1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-ヘキシ
 10 ル-1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタ
 ヒドロナフタレン、2-エチリデン-1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3,
 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-フルオロ-1, 4, 5
 , 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレ
 ン、1, 5-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5
 15 , 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-シクロヘキシル-1, 4, 5, 8-
 ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2
 , 3-ジクロロ-1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8,
 8a-オクタヒドロナフタレン、2-イソブチル-1, 4, 5, 8-ジメタノー
 1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 2-ジヒ
 20 ドロジシクロペンタジエン、5-クロロノルボルネン、5, 5-ジクロロノルボ
 ルネン、5-フルオロノルボルネン、5, 5, 6-トリフルオロ-6-トリフル
 オロメチルノルボルネン、5-クロロメチルノルボルネン、5-メトキシノルボ
 ルネン、5, 6-ジカルボキシルノルボルネンアンハイドレート、5-ジメチル
 アミノノルボルネン、5-シアノノルボルネン、シクロペンテン、3-メチルシ
 25 クロペンテン、4-メチルシクロペンテン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、
 3, 5-ジメチルシクロペンテン、3-クロロシクロペンテン、シクロヘキセン
 、3-メチルシクロヘキセン、4-メチルシクロヘキセン、3, 4-ジメチルシ

クロヘキセン、3-クロロシクロヘキセン、シクロヘプテン等が例示される。

(d) ビニル芳香族化合物

本発明におけるオレフィン重合体を構成するに使用しうるビニル芳香族化合物としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルキシレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、モノブロムスチレン、ジ
5 ブロムスチレン、フルオロスチレン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレン等が例示される。

更に本発明においては、本発明の目的のひとつである、熱可塑性樹脂組成物の表面性状安定性、柔軟性の達成、及び柔軟性、耐熱性、耐候性のバランスの達成
10 という観点からは、上記モノマーの中から選択された特定のモノマーの組み合わせからなる重合体が好ましく、かかる好ましい重合体の例としては下記①～⑨の組み合わせが挙げられる。

① エチレン 及び、炭素数3から20の α -オレフィンを必須とし、任意に
ポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される1種類
15 以上のモノマー成分を共重合して得られるオレフィン系共重合体

② エチレン及び炭素数4～20の α -オレフィンを必須として、任意にポリ
エン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される1種類以上
のモノマー成分を共重合して得られるオレフィン系共重合体

③ エチレン、プロピレン、及び炭素数4～20の α -オレフィンを必須成分
20 として、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選
択される1種類以上のモノマー成分を共重合して得られるオレフィン系共重合体

④ プロピレン、及び炭素数4～20の α -オレフィンを必須成分として、任
意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される1
種類以上のモノマー成分を共重合して得られるオレフィン系共重合体

25 ⑤ エチレン、炭素数4～20の α -オレフィンからなるオレフィン系共重合
体

⑥ エチレン、炭素数4～20の α -オレフィン及びポリエン化合物からなる

オレフィン系共重合体

⑦ エチレン、炭素数 4～20 の α -オレフィン及び環状オレフィン化合物からなるオレフィン系共重合体

⑧ エチレン、炭素数 4～20 の α -オレフィン及びビニル芳香族化合物からなるオレフィン系共重合体

⑨ エチレン、炭素数 4～20 の α -オレフィン、ポリエン化合物及びビニル芳香族化合物からなるオレフィン系共重合体

⑩ エチレン、プロピレン、炭素数 4～20 の α -オレフィンからなるオレフィン系共重合体

⑪ エチレン、プロピレン、炭素数 4～20 の α -オレフィン及びポリエン化合物からなるオレフィン系共重合体

⑫ エチレン、プロピレン、炭素数 4～20 の α -オレフィン及び環状オレフィン化合物からなるオレフィン系共重合体

⑬ エチレン、プロピレン、炭素数 4～20 の α -オレフィン及びビニル芳香族化合物からなるオレフィン系共重合体

⑭ エチレン、プロピレン、炭素数 4～20 の α -オレフィン、ポリエン化合物及びビニル芳香族化合物からなるオレフィン系共重合体

⑮ プロピレン、炭素数 4～20 の α -オレフィンを共重合して得られるオレフィン系共重合体

⑯ プロピレン、炭素数 4～20 の α -オレフィン及びポリエン化合物からなるオレフィン系共重合体

⑰ プロピレン、炭素数 4～20 の α -オレフィン及び環状オレフィン化合物からなるオレフィン系共重合体

⑱ プロピレン、炭素数 4～20 の α -オレフィン及びビニル芳香族化合物からなるオレフィン系共重合体

⑲ プロピレン、炭素数 4～20 の α -オレフィン、ポリエン化合物及びビニル芳香族化合物からなるオレフィン系共重合体

これらのうち得られるオレフィン系共重合体並びに、それを含んで構成される、熱可塑性樹脂組成物の耐寒性という観点からは下記の組み合わせが好ましい。

- ② エチレン及び炭素数4～20の α -オレフィンを必須として、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される1種類以上のモノマー成分を共重合して得られるオレフィン系共重合体。

③ エチレン、プロピレン、及び炭素数4～20の α -オレフィンを必須成分として、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される1種類以上のモノマー成分を共重合して得られるオレフィン系共重合体

- これらのうち得られる熱可塑性樹脂組成物及び、得られる熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性、耐熱性、耐候性のバランスという観点からは下記の組み合わせが更に好ましい。

⑨ エチレン、炭素数4～20の α -オレフィンからなるオレフィン系共重合体

- ⑩ エチレン、プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィンからなるオレフィン系共重合体

本発明のオレフィン系共重合体は、下記(1)、(2)の要件を満たすことを特徴とする、オレフィン系共重合体である。

- (1) JIS K 6251に準拠して測定した引張切断時強さが2.0MPa以下であり、かつ

(2) 20℃キシレン可溶成分が20wt%以下のポリプロピレン系樹脂とブレンドした場合に、得られる樹脂組成物の引張切断時伸びEB(%)が、下記関係式(式1)、(式2)を充足する、オレフィン系共重合体。

$$R[3/5] - R[2/6] \geq 0.15 \quad \cdots \text{(式1)}$$

$$S[2/6] \geq -800 \quad \cdots \text{(式2)}$$

(R[3/5]、R[2/6]は、樹脂組成物の引張切断時伸びEB(%) (JIS K 6251に準拠)を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重

合体の含有重量分率 P_a を横軸にプロットして得られる曲線の 5 次重回帰により求められる重回帰式の $P_a = 0.30 \sim 0.50$ 、 $P_a = 0.20 \sim 0.60$ (P_a は樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率を示す) の区間領域の重回帰曲線を最少 2 乗法により近似して得られる一次直線の重相関係数を示す。S [2/6] は、 $P_a = 0.20 \sim 0.60$ の区間領域において、上記の重回帰曲線を最少 2 乗法により近似して得られる一次直線 (式) の勾配を示す。なお、上記の重回帰式は、少なくとも、 $P_a = 0.00$ 、 0.20 、 0.30 、 0.40 、 0.50 、 0.60 、 0.70 の 7 点におけるデータを含むことを必須とし、更にそれ以上の場合には、全 P_a 値が、相互に 0.10 以下の一定の間隔であることを必須とする。)

かかるうち、後述の観点から、本発明のオレフィン系共重合体は、JIS K 6251 に準拠して測定した引張切断時強さが 2.0 MPa 以下のオレフィン系共重合体であり、好ましくは、 1.8 MPa 以下、更に好ましくは 1.6 MPa 以下、更に好ましくは 1.4 MPa 以下、更に好ましくは 1.2 MPa 以下、更に好ましくは 1.0 MPa 以下、特に好ましくは 0.8 MPa 以下である。該範囲を外れると、得られる熱可塑性樹脂組成物及び、得られる熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性に劣り、柔軟性、耐熱性、耐候性のバランスにも劣る。

更に、同じく後述の観点からは、式 (1) において、

20 $R [3/5] - R [2/6] \geq 0.15$ であり、
好ましくは、 $R [3/5] - R [2/6] \geq 0.20$
より好ましくは、 $R [3/5] - R [2/6] \geq 0.25$
更に好ましくは、 $R [3/5] - R [2/6] \geq 0.30$
特に好ましくは、 $R [3/5] - R [2/6] \geq 0.35$

25 もっとも好ましくは、 $R [3/5] - R [2/6] \geq 0.40$ であり、

更に、同じく後述の観点から (式 2) においては、

$S [2/6] \geq -800$ であり、

好ましくは、 $S[2/6] \geq -200$ 、

より好ましくは、 $S[2/6] \geq -100$ 、

特に好ましくは、 $S[2/6] \geq -50$ である。

本発明のオレフィン系共重合体が(式2)の関係を充足しない場合、得られる
5 熱可塑性樹脂組成物及び、得られる熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性、
透明性、難白化性、耐傷つき性、引張伸び特性が劣り、柔軟性、耐熱性、耐候性
のバランスが劣り、(式1)及び(式2)の関係を充足しない場合には、得られ
る熱可塑性樹脂組成物及び、得られる熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の表面性
状安定性に劣る。

10 なお、樹脂組成物の引張切断時伸びEB(%) (JIS K 6251に準拠)
を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率Pa
を横軸にプロットして得られる曲線の5次重回帰により求められる重回帰式は、
オレフィン系共重合体の含有重量分率Paが0.00、0.20、0.30、0
.40、0.50、0.60、0.70の各ブレンド組成点におけるデータを用
15 いて計算されることが好ましい。

JIS K 6251に準拠して得られた、樹脂組成物の引張切断時伸びEB(
%)は、例えば試験片形状をダンベル状3号型とし、引張速度200mm/min
の引張速度で測定することができる。また試験片の数は3個とし、相加平均値
を測定結果として使用することができる。但し、より精度の高い測定結果を得る
20 為には、試験片の数は好ましくは5個以上、より好ましくは7個以上更に好まし
くは9個以上であり、得られた引張切断伸び値を相加平均して結果として用いる
ことができる。また、イレギュラーな低伸び切断の結果を割愛する為には、測定
結果の中央値又は、中央をはさむ2個の平均値の80%以下の引張切断伸びを示
す結果を割愛し、残りの測定結果を相加平均して求められる結果を用いることが
25 好ましい。

また、オレフィン系共重合体と、20℃キシレン可溶成分が20wt%以下の
ポリプロピレン系樹脂とのブレンドは、各成分を、通常の混練り装置、たとえば

ラバーミル、ブラベンダーミキサー、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、ルーダー、二軸押出機等を用いて混練すればよい。混練り温度は、混合された成分のすべてが溶融する温度であり、通常160～250℃とされ、好ましくは180～240℃とされる。得られた樹脂組成物は、JIS K 6758に準拠した方法で、所定の厚さにプレス成形し、引張試験のサンプルとする。

なお、上記の5次の重回帰式は、例えば、「化学者及び化学技術者のための統計的方法（第2版）」（（株）東京化学同人発行）6・3及び6・4に示される方法で算出することができる。また、最少二乗法を用いて直線回帰して得られる重相関係数R及び、勾配Sは、例えば、「化学者及び化学技術者のための統計的方法（第2版）」（（株）東京化学同人発行）6・3及び6・4に示される方法で算出することができる。

本発明のオレフィン系共重合体においては、同じく、樹脂組成物の表面性状安定性の観点からは、上記の関係に加えて、下記（式3）の関係を満足することが更に好ましい。

$$S[3/5] - S[2/6] \leq -50 \quad \dots \text{（式3）}$$

（S[3/5]、S[2/6]は、樹脂組成物の引張切断時伸びEB（%）（JIS K 6251に準拠）を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率Paを横軸にプロットして得られる曲線の5次重回帰により求められる重回帰式のPa=0.30～0.50、Pa=0.20～0.60（Paは樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率を示す）の区間領域の重回帰曲線を最少2乗法により近似して得られる一次直線（式）の勾配を示す。）

かかる関係において、

好ましくは、 $S[3/5] - S[2/6] \leq -70$ 、

より好ましくは、 $S[3/5] - S[2/6] \leq -90$ 、

特に好ましくは、 $S[3/5] - S[2/6] \leq -110$ 、

最も好ましくは、 $S[3/5] - S[2/6] \leq -120$ である。

本発明のオレフィン系共重合体が、(式2)及び(式3)の関係を充足しない場合には、得られる熱可塑性樹脂組成物及び、得られる熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の表面性状安定性に劣る場合がある。

なお、本発明の(2)に記載されている、20℃キシレン可溶成分が20wt %以下のポリプロピレン系樹脂におけるポリプロピレン系樹脂(X)とは、後述の(i-4)として詳述されるポリプロピレン系樹脂から選択され、かつ後述の下記の要件を満たすポリプロピレン系樹脂である。なお、ポリプロピレン系樹脂の20℃キシレン可溶成分は以下の方法・条件に順じて得られる数字のことである。すなわち、200mg程度のポリプロピレン系樹脂を秤量し、キシレン100mlに混ぜ、キシレンを沸騰させた状態で50分間溶解させる。所定時間後、室温にて20分間放冷した後、0℃の氷水にてポリプロピレン系樹脂を結晶化させる。その後20℃の恒温水槽中にて1時間保持しする。次いで、キシレン可溶成分とキシレン不溶成分をフィルター分離し、キシレン不溶成分を真空乾燥機にて恒量になるまで乾燥し、キシレン不溶成分重量を求め、原試料との重量差からキシレン可溶成分重量を求めた。キシレン可溶成分(wt%)はキシレン可溶成分重量の原試料重量に対する百分率として求められる。

また、20℃キシレン可溶成分が20wt%以下のポリプロピレン系樹脂(X)は、合わせて示差走査熱量計(DSC)を用い測定した結晶化温度 T_c (℃)と結晶化熱 ΔH (mj/mg)が下記関係を満たすことが好ましい。(なお、DSCの測定は、JIS K 7121及び、JIS K 7122に準拠し、例えば、DSC 220C(セイコー電子工業社製)にを用い、昇温及び恒温過程のいずれも10℃/minの速度で測定を行う。)

$$-10 \leq [\Delta H - (T_c \times 1.4) - 62] \leq 10$$

より好ましくは、 $-8 \leq [\Delta H - (T_c \times 1.4) - 62] \leq 8$ 、

更に好ましくは、 $-6 \leq [\Delta H - (T_c \times 1.4) - 62] \leq 6$ である。

20℃キシレン可溶成分が20wt%以下のポリプロピレン系樹脂(X)が該範囲を外れると、柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性、引張伸び特性及び表

面性状安定性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供できる特定のオレフィン系共重合体を正確に判定することができない。

次に、20℃キシレン可溶成分が20wt%以下であるポリプロピレン系樹脂(X)としては、アイソタクチックもしくはシンジオタクチックシークエンス構造を主として有する結晶性のポリプロピレンで、ホモタイプやコモノマーを含むランダムタイプが好ましく、より好ましくはコモノマーを含むランダムタイプのポリプロピレン系樹脂である。なお、該ポリプロピレン系樹脂は、気相重合法、バルク重合法、溶媒重合法を採用することができ、また、重合体の数平均分子量についても特に制限はないが、好ましくは10,000～1,000,000に調整される。

20℃キシレン可溶成分が20wt%以下であるポリプロピレン系樹脂(X)を製造する方法としては、一般的には、いわゆるチタン含有固体状遷移金属成分と有機金属成分を組み合わせて用いるチーグラ－・ナッタ型触媒、又はシクロペンタジエニル骨格を少なくとも1個有する周期律表第4族～第6族の遷移金属化合物及び助触媒成分からなるメタロセン触媒を用いて、スラリー重合、気相重合、バルク重合で、プロピレンの単独重合体を得たり、又はプロピレンとそれら以外の炭素数2～12のオレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンとを共重合させることによって共重合体を得たりする方法をあげることができる。なお、市販の該当品を用いることも可能である。

次に、本発明のオレフィン系共重合体は、ポリオレフィン樹脂とのブレンド物の柔軟性という観点からは、上記の特性に加えて下記特性を充足することが好ましい。すなわち、JIS K7203に準拠し測定されたホモポリプロピレン樹脂とブレンドして得られる熱可塑性樹脂組成物の曲げ弾性率(Ua(MPa))が下記式の関係を充足することが好ましい。

$$Ua \leq 1.5 \times Sa \times (Ta/100)^{3.3}$$

$$\text{より好ましくは、} Ua \leq 1.4 \times Sa \times (Ta/100)^{3.3}$$

$$\text{更に好ましくは、} Ua \leq 1.3 \times Sa \times (Ta/100)^{3.3}$$

特に好ましくは、 $U a \leq 1.2 \times S a \times (T a / 100)^{3.3}$ である。

上記範囲を外れると、得られる熱可塑性樹脂組成物及び、得られる熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性が劣る場合がある。なお、上記式において、 $S a$ はブレンドに用いたホモポリプロピレン樹脂の

5 J I S K 7 2 0 3 に準拠し測定された曲げ弾性率 (M P a) を表し、 $T a$ は熱可塑性樹脂組成物中のホモポリプロピレン樹脂の添加重量部数 (w t %) を表す。

次に、本発明のオレフィン系共重合体は、温度 1 3 5 °C におけるテトラリン溶媒による極限粘度 $[\eta]$ が好ましくは 0. 3 ~ 1 0. 0 であり、より好ましくは

10 0. 5 ~ 7. 0 であり、更に好ましくは 0. 7 ~ 5. 0 である。該極限粘度が低すぎると、得られる熱可塑性樹脂組成物及び、得られる熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の耐傷つき性や表面性状安定性が劣る場合がある。また、該極限粘度が高すぎると、得られる熱可塑性樹脂組成物及び、得られる熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性や透明性が劣る場合がある。

15 極限粘度 $[\eta]$ の測定は、1 3 5 °C テトラリン中でウベローデ粘度計を用いて行う。サンプルは 3 0 0 m g を 1 0 0 m l テトラリンに溶解し、3 m g / m l の溶液を調製した。更に当該溶液を 1 / 2、1 / 3、1 / 5 に希釈し、それぞれを 1 3 5 °C (± 0. 1 °C) の恒温油槽中で測定する。それぞれの濃度で 3 回繰り返し測定し、得られた値を平均して用いる。

20 本発明のオレフィン系共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) によって測定した分子量分布 ($M w / M n$) が 5 以下であることが好ましく、より好ましくは 4 以下であり、更に好ましくは 3 以下である。分子量分布が広すぎる場合には、得られる熱可塑性樹脂組成物及び、得られる熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性が劣る場合があるほか、1 槽重合により得られる

25 重合体の分子量分布が広いことは、一般に分子間組成分布が広いことを意味し、かかる場合、熱可塑性樹脂組成物及び、得られる熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の経時表面性状の悪化をもたらす場合がある。

分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）法（たとえば、Waters社製、150℃/GPC装置）により行う。溶出温度は140℃、使用カラムは、たとえば昭和電工社製Sodex Packed Column A-80M、分子量標準物質はポリスチレン（たとえば、東ソー社製、分子量68-8,400,000）を用いる。得られたポリスチレン換算重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）、更にこの比（Mw/Mn）を分子量分布とする。測定サンプルは約5mgの重合体を5mlのo-ジクロロベンゼンに溶解、約1mg/mlの濃度とする。得られたサンプル溶液の400μlをインジェクションし、溶出溶媒流速は1.0ml/minとし、屈折率検出器にて検出する。

次に、本発明のオレフィン系共重合体は、示差走査熱量計（DSC）を用い、JIS K 7122に準拠して測定した場合に、結晶の融解に基づく1J/g以上のピーク及び結晶化に基づく1J/g以上のピークのいずれをも有しないことが好ましい。かかるピークを有する場合、得られる熱可塑性樹脂組成物及び、得られる熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性が劣る場合がある。

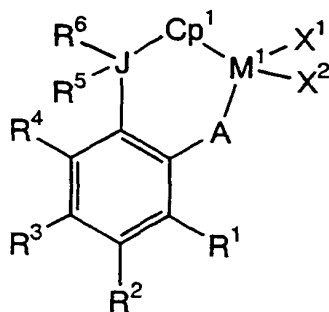
更に詳細には、本発明のオレフィン系共重合体のガラス転移温度（Tg）が、好ましくは-10℃以下、より好ましくは-20℃以下、特に好ましくは-25℃以下である。

示差走査熱量計は、たとえばセイコー電子工業社製 DSC 220Cを用い、昇温及び降温過程のいずれも10℃/minの速度で測定を行う。

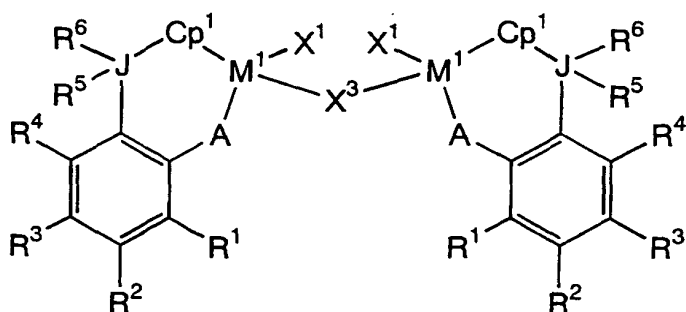
次に、本発明のオレフィン系共重合体は、公知のチーグラ-ナッタ型触媒又は公知のシングルサイト触媒（メタロセン系等）を用いて製造することができるが、得られる重合体の組成分布の均一性という観点からは、公知のシングルサイト触媒（メタロセン系等）が好ましく、かかるシングルサイト触媒の例としては、たとえば特開昭58-19309号公報、特開昭60-35005号公報、特

開昭60-35006号公報、特開昭60-35007号公報、特開昭60-35008号公報、特開昭61-130314号公報、特開平3-163088号公報、特開平4-268307号公報、特開平9-12790号公報、特開平9-87313号公報、特開平10-508055号公報、特開平11-80233号公報、特表平10-508055号公報、等に記載のメタロセン系触媒、
5 特開平10-316710号公報、特開平11-100394号公報、特開平11-80228号公報、特開平11-80227号公報、特表平10-513489号公報、特開平10-338706号公報、特開表11-71420号公報記載の非メタロセン系の錯体触媒を例示することができるが、これらの中でも、
10 一般的にはメタロセン触媒が使用され、その中でも好適なメタロセン触媒の例としては、シクロペンタジエン形アニオン骨格を少なくとも1個有し、かつ得られる重合体の柔軟性という観点からは、 C_1 対称構造を有する周期表第3族～第12族の遷移金属錯体が好ましい。更に、高分子量の重合体を得るに際してのメタロセン触媒を用いた好適な製造方法の例として、下記(α)と、下記(β)及
15 び/又は下記(γ)とを用いてなるオレフィン重合用触媒の存在下、エチレン、プロピレン、炭素数4～20のα-オレフィン、ポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される2種類以上のモノマー成分を共重合してなる方法を例示することができる。

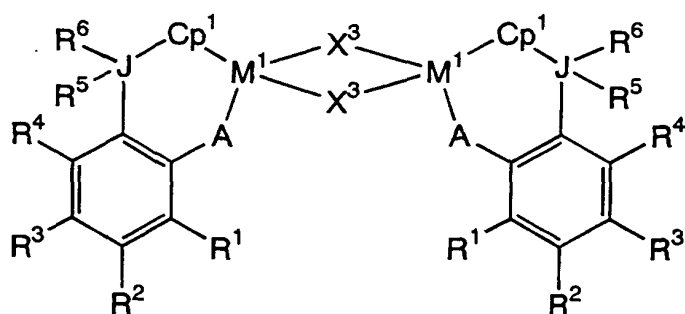
(α) : 下記一般式 [I] ~ [III] で表される遷移金属錯体のうちの少なくとも
20 も一種



[I]



[II]



[III]

- (上記一般式 [I] ~ [III] においてそれぞれ、 M^1 は元素の周期律表の第 4 族の遷移金属原子を示し、 A は元素の周期律表の第 16 族の原子を示し、 J は元素の周期律表の第 14 族の原子を示す。 Cp^1 はシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を示す。 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基又は 2 置換アミノ基を示す。 X^3 は元素の周期律表の第 16 族の原子を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は任意に結合して環を形成してもよい。二つの M^1 、 A 、 J 、 Cp^1 、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ同じであっても異なってもよい。)

(β) : 下記 (β 1) ~ (β 3) から選ばれる 1 種以上のアルミニウム化合物

(β 1) 一般式 $E^1{}_a A 1 Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物

(β 2) 一般式 $\{-A 1 (E^2) -O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン

5 (β 3) 一般式 $E^3 \{-A 1 (E^3) -O-\}_c A 1 E^3{}_2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(但し、 E^1 、 E^2 及び E^3 は、それぞれ炭化水素基であり、全ての E^1 、全ての E^2 及び全ての E^3 は同じであっても異なってもよい。 Z は水素原子又はハロゲン原子を表し、全ての Z は同じであっても異なってもよい。 a は $0 < a \leq 3$ を満足する数を、 b は 2 以上の整数を、 c は 1 以上の整数を表す。)

(γ) : 下記 (γ 1) ~ (γ 3) のいずれかのホウ素化合物

(γ 1) 一般式 $B Q^1 Q^2 Q^3$ で表されるホウ素化合物、

(γ 2) 一般式 $G^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物、

(γ 3) 一般式 $(L-H)^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

15 (但し、 B は 3 価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基又は 2 置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なってもよい。 G^+ は無機又は有機のカチオンであり、 L は中性ルイス塩基であり、 $(L-H)^+$ はブレンステッド酸である。)

20 以下、更に詳しく説明する。

(α) 遷移金属錯体について説明する。

遷移金属錯体 (α) は一般式 [I]、[II] 又は [III] で表される。

一般式 [I]、[II] 又は [III] において、 M^1 で示される遷移金属原子とは、元素の周期律表 (IUPAC 無機化学命名法改訂版 1989) の第 4 族の遷移金属元素を示し、たとえばチタニウム原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子などがあげられる。好ましくはチタニウム原子又はジルコニウム原子である。

一般式 [I]、[II] 又は [III] において A として示される元素の周期律表

の第16族の原子としては、たとえば酸素原子、硫黄原子、セレン原子などがあげられ、好ましくは酸素原子である。

一般式 [I]、[II] 又は [III] において J として示される元素の周期律表の第14族の原子としては、たとえば炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子
5 などがあげられ、好ましくは炭素原子又はケイ素原子である。

置換基 Cp^1 として示されるシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基としては、たとえば η^5- (置換) シクロペンタジエニル基、 η^5- (置換) インデニル基、 η^5- (置換) フルオレニル基などである。具体的に例示すれば、たとえば η^5- シクロペンタジエニル基、 η^5- メチルシクロペンタジエニル基、 η^5-
10 η^5- ジメチルシクロペンタジエニル基、 η^5- トリメチルシクロペンタジエニル基、 η^5- テトラメチルシクロペンタジエニル基、 η^5- エチルシクロペンタジエニル基、 η^5- n-プロピルシクロペンタジエニル基、 η^5- イソプロピルシクロペンタジエニル基、 η^5- n-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5- sec-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5- tert-ブチルシクロペンタジエニル基、
15 η^5- n-ペンチルシクロペンタジエニル基、 η^5- ネオペンチルシクロペンタジエニル基、 η^5- n-ヘキシルシクロペンタジエニル基、 η^5- n-オクチルシクロペンタジエニル基、 η^5- フェニルシクロペンタジエニル基、 η^5- ナフチルシクロペンタジエニル基、 η^5- トリメチルシリルシクロペンタジエニル基、 η^5- トリエチルシリルシクロペンタジエニル基、 η^5- tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル基、 η^5- インデニル基、 η^5- メチルインデニル基、
20 η^5- ジメチルインデニル基、 η^5- エチルインデニル基、 η^5- n-プロピルインデニル基、 η^5- イソプロピルインデニル基、 η^5- n-ブチルインデニル基、 η^5- sec-ブチルインデニル基、 η^5- tert-ブチルインデニル基、 η^5- n-ペンチルインデニル基、 η^5- ネオペンチルインデニル基、 η^5- n-ヘキシルインデニル基、 η^5- n-オクチルインデニル基、 η^5- n-デシルインデニル基、 η^5- フェニルインデニル基、 η^5- メチルフェニルインデニル基、 η^5- ナフチルインデニル基、 η^5- トリメチルシリルインデニル基、 η^5- トリエチル

シリルインデニル基、 η^5 -tert-ブチルジメチルシリルインデニル基、 η^5 -テトラヒドロインデニル基、 η^5 -フルオレニル基、 η^5 -メチルフルオレニル基、 η^5 -ジメチルフルオレニル基、 η^5 -エチルフルオレニル基、 η^5 -ジエチルフルオレニル基、 η^5 -n-プロピルフルオレニル基、 η^5 -ジ-n-プロピルフルオレニル基、 η^5 -イソプロピルフルオレニル基、 η^5 -ジイソプロピルフルオレニル基、 η^5 -n-ブチルフルオレニル基、 η^5 -sec-ブチルフルオレニル基、 η^5 -tert-ブチルフルオレニル基、 η^5 -ジ-n-ブチルフルオレニル基、 η^5 -ジ-sec-ブチルフルオレニル基、 η^5 -ジ-tert-ブチルフルオレニル基、 η^5 -n-ペンチルフルオレニル基、 η^5 -ネオペンチルフルオレニル基、 η^5 -n-ヘキシルフルオレニル基、 η^5 -n-オクチルフルオレニル基、 η^5 -n-デシルフルオレニル基、 η^5 -n-ドデシルフルオレニル基、 η^5 -フェニルフルオレニル基、 η^5 -ジ-フェニルフルオレニル基、 η^5 -メチルフェニルフルオレニル基、 η^5 -ナフチルフルオレニル基、 η^5 -トリメチルシリルフルオレニル基、 η^5 -ビス-トリメチルシリルフルオレニル基、 η^5 -トリエチルシリルフルオレニル基、 η^5 -tert-ブチルジメチルシリルフルオレニル基などがあげられ、好ましくは η^5 -シクロペンタジエニル基、 η^5 -メチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -tert-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -インデニル基、又は η^5 -フルオレニル基である。

20 置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが例示され、好ましくは塩素原子又は臭素原子であり、より好ましくは塩素原子である。

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 におけるアルキル基としては、炭素原子数1~20のアルキル基が好ましく、たとえばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-ペンタデシル基、n-エ

イコシル基などがあげられ、より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基又はアミル基である。

これらのアルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子で置換された炭素原子数1～20のアルキル基としては、たとえばフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブromoメチル基、ジブromoメチル基、トリブromoメチル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、クロロエチル基、ジクロロエチル基、トリクロロエチル基、テトラクロロエチル基、ペンタクロロエチル基、ブromoエチル基、ジブromoエチル基、トリブromoエチル基、テトラブromoエチル基、ペンタブromoエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロペンタデシル基、パーフルオロエイコシル基、パークロロプロピル基、パークロロブチル基、パークロロペンチル基、パークロロヘキシル基、パークロロクチル基、パークロロドデシル基、パークロロペンタデシル基、パークロロエイコシル基、パーブromoプロピル基、パーブromoブチル基、パーブromoペンチル基、パーブromoヘキシル基、パーブromoオクチル基、パーブromoドデシル基、パーブromoペンタデシル基、パーブromoエイコシル基などがあげられる。

またこれらのアルキル基はいずれも、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基又はベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 におけるアラルキル基としては、炭素原子数7～20のアラルキル基が好ましく、たとえばベンジル基、(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2,3-ジメチルフェニル)メチル基、(2,4-ジ

メチルフェニル) メチル基、(2, 5-ジメチルフェニル) メチル基、(2, 6-ジメチルフェニル) メチル基、(3, 4-ジメチルフェニル) メチル基、(4, 6-ジメチルフェニル) メチル基、(2, 3, 4-トリメチルフェニル) メチル基、(2, 3, 5-トリメチルフェニル) メチル基、(2, 3, 6-トリメチルフェニル) メチル基、(3, 4, 5-トリメチルフェニル) メチル基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル) メチル基、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル) メチル基、(2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル) メチル基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル) メチル基、(ペンタメチルフェニル) メチル基、(エチルフェニル) メチル基、(n-プロピルフェニル) メチル基、(イソプロピルフェニル) メチル基、(n-ブチルフェニル) メチル基、(sec-ブチルフェニル) メチル基、(tert-ブチルフェニル) メチル基、(n-ペンチルフェニル) メチル基、(ネオペンチルフェニル) メチル基、(n-ヘキシルフェニル) メチル基、(n-オクチルフェニル) メチル基、(n-デシルフェニル) メチル基、(n-ドデシルフェニル) メチル基、(n-テトラデシルフェニル) メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基などがあげられ、より好ましくはベンジル基である。

これらのアラルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリーールオキシ基又はベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 におけるアリーール基としては、炭素原子数6~20のアリーール基が好ましく、たとえばフェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2, 3-キシリル基、2, 4-キシリル基、2, 5-キシリル基、2, 6-キシリル基、3, 4-キシリル基、3, 5-キシリル基、2, 3, 4-トリメチルフェニル基、2, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 6-トリメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、3, 4, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル

ル基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、*n*-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、*n*-ブチルフェニル基、*sec*-ブチルフェニル基、*tert*-ブチルフェニル基、*n*-ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、*n*-ヘキシルフェニル基、*n*-オクチルフェニル基、*n*-デシルフェニル基、*n*-ドデシルフェニル基、*n*-テトラデシルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などがあげられ、より好ましくはフェニル基である。

これらのアリール基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基又はベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 における置換シリル基とは炭化水素基で置換されたシリル基であって、ここで炭化水素基としては、たとえばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数1~10のアルキル基、フェニル基などのアリール基などがあげられる。かかる炭素原子数1~20の置換シリル基としては、たとえばメチルシリル基、エチルシリル基、フェニルシリル基などの炭素原子数1~20の1置換シリル基、ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、ジフェニルシリル基などの炭素原子数2~20の2置換シリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-*n*-プロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリ-*n*-ブチルシリル基、トリ-*sec*-ブチルシリル基、トリ-*tert*-ブチルシリル基、トリイソブチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、トリ-*n*-ペンチルシリル基、トリ-*n*-ヘキシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などの炭素原子数3~20の3置換シリル基などがあげられ、好ましくはトリメチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、又はトリフェニルシリル基である。

これらの置換シリル基はいずれもその炭化水素基が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基又はベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

- 5 置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 におけるアルコキシ基としては、炭素原子数1～20のアルコキシ基が好ましく、たとえばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、ネオペントキシ基、*n*-ヘキソキシ基、*n*-オクトキシ基、*n*-ドデソキシ基、*n*-ペンタデソキシ基、
10 *n*-イコソキシ基などがあげられ、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基、又は*tert*-ブトキシ基である。

- これらのアルコキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基又はベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基な
15 どで一部が置換されていてもよい。

- 置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 におけるアラルキルオキシ基としては、炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基が好ましく、たとえばベンジルオキシ基、(2-メチルフェニル)メトキシ基、(3-メチルフェニル)メトキシ基、(4-メチルフェニル)メトキシ基、(2,3-ジメチルフェニル)
20)メトキシ基、(2,4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,6-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3,4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3,5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,4,5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(3,4,5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,5-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、

ニル) メトキシ基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル) メトキシ基、(ペンタメチルフェニル) メトキシ基、(エチルフェニル) メトキシ基、(n-プロピルフェニル) メトキシ基、(イソプロピルフェニル) メトキシ基、(n-ブチルフェニル) メトキシ基、(sec-ブチルフェニル) メトキシ基、(tert-ブチルフェニル) メトキシ基、(n-ヘキシルフェニル) メトキシ基、(n-オクチルフェニル) メトキシ基、(n-デシルフェニル) メトキシ基、(n-テトラデシルフェニル) メトキシ基、ナフチルメトキシ基、アントラセニルメトキシ基などがあげられ、より好ましくはベンジルオキシ基である。

これらのアラルキルオキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基又はベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 におけるアリールオキシ基としては、炭素原子数6~20のアリールオキシ基が好ましく、たとえばフェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2, 3-ジメチルフェノキシ基、2, 4-ジメチルフェノキシ基、2, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、3, 4-ジメチルフェノキシ基、3, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 3, 4-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 6-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリメチルフェノキシ基、3, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェノキシ基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、n-プロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、n-ブチルフェノキシ基、sec-ブチルフェノキシ基、tert-ブチルフェノキシ基、n-ヘキシルフェノキシ基、n-オクチルフェノキシ基、n-デシルフェノキシ基、n-テトラデシルフェノキシ基、ナフトキシ基、アントラセノキシ基などがあげられる

。

これらのアリールオキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基又はベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 における 2 置換アミノ基とは 2 つの炭化水素基で置換されたアミノ基であって、ここで炭化水素基としては、たとえばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数 1～10 のアルキル基、フェニル基などの炭素原子数 6～10 のアリール基、炭素原子数 7～10 のアラルキル基などがあげられる。かかる炭素原子数 1～10 の炭化水素基で置換された 2 置換アミノ基としては、たとえばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-*n*-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ-*n*-ブチルアミノ基、ジ-*sec*-ブチルアミノ基、ジ-*tert*-ブチルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、*tert*-ブチルイソプロピルアミノ基、ジ-*n*-ヘキシルアミノ基、ジ-*n*-オクチルアミノ基、ジ-*n*-デシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビストリメチルシリルアミノ基、ビス-*tert*-ブチルジメチルシリルアミノ基などがあげられ、好ましくはジメチルアミノ基又はジエチルアミノ基である。これらの 2 置換アミノ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基又はベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、任意に結合して環を形成していてもよい。

好ましい R^1 としては、アルキル基、アラルキル基、アリール基及び置換シリル基をあげることができる。好ましい X^1 及び X^2 としては、それぞれ独立にハロ

ゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基及び2置換アミノ基をあげることができ、更に好ましいものとしては、ハロゲン原子及びアルコキシ基をあげることができる。

- 一般式 [II] 又は [III] において X^3 として示される元素の周期律表の第 16 族の原子としては、たとえば酸素原子、硫黄原子、セレン原子などがあげられ、好ましくは酸素原子である。

- 一般式 [I] で表される遷移金属錯体としては、たとえばメチレン（シクロペンタジエニル）（3, 5-ジメチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（シクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（シクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（シクロペンタジエニル）（3-フェニル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（シクロペンタジエニル）（3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（シクロペンタジエニル）（3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（シクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（シクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（メチルシクロペンタジエニル）（3, 5-ジメチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-フェニル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）

- チタニウムジクロライド、メチレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3, 5-ジメチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3-フェニル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3, 5-ジメチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-フェニル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）

(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (

- シクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプ

- ロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエ

- ニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロ
ロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル
-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシ
リルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノ
5 キシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペ
ンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イ
ソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブ
チルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、
イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-トリメチル
10 シリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリ
デン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-
メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリ
メチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-
フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (フルオレニル) (
15 3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデ
ン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジク
ロライド、イソプロピリデン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メ
チル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (フルオレ
ニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピ
20 リデン (フルオレニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-
2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (フルオレニル)
(3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライ
ド、イソプロピリデン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ
-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (フルオレニル
25) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロラ
イド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-
フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエ

- ニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジ
 フェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチ
 ル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペ
 ンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジ
 5 フェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシ
 リル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチ
 レン (シクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェ
 ノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル
) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロ
 10 ライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル
 -5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン
 (メチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニ
 ウムジクロライド、ジフェニルメチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-
 tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチ
 15 レン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2
 -フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (メチルシクロペ
 ンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジ
 フェニルメチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメ
 チルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニ
 20 ルメチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチ
 ル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (メチルシ
 クロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ
) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (メチルシクロペンタジエニル
) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロラ
 25 イド、ジフェニルメチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5
 -ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (tert-
 ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノ

- キシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (tert-ブチルシクロ
ペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタ
ニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (tert-ブチルシクロペンタジエ
ニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニル
5 メチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジ
メチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェ
ニルメチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリ
ル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレ
ン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メ
10 トキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (te
rt-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2
-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシ
クロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロ
ライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-te
15 rt-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン
(テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-
2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチル
シクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロラ
イド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-ter
20 t-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロラ
イド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-トリメ
チルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニ
ルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5
-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (
25 テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2
-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (トリメチルシリ
ルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジ

クロライド、ジフェニルメチレン（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（
3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニル
メチレン（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-
5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（
5 トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3-フェニル-2-フェノキシ）チ
タニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（トリメチルシリルシクロペンタジ
エニル）（3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ
）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（トリメチルシリルシクロペン
タジエニル）（3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウ
ムジクロライド、ジフェニルメチレン（トリメチルシリルシクロペンタジエニル
）（3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ）チタニウムジクロ
ライド、ジフェニルメチレン（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3-
tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジ
フェニルメチレン（フルオレニル）（3, 5-ジメチル-2-フェノキシ）チタ
15 ニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（フルオレニル）（3-tert-ブ
チル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（フルオ
レニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジ
クロライド、ジフェニルメチレン（フルオレニル）（3-フェニル-2-フェノ
キシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（フルオレニル）（3-t
20 ert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジク
ロライド、ジフェニルメチレン（フルオレニル）（3-トリメチルシリル-5-
メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（フル
オレニル）（3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ）チタニウ
ムジクロライド、ジフェニルメチレン（フルオレニル）（3-tert-ブチル
25 -5-クロロ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライドなどや、これらの化合
物のチタニウムをジルコニウム、又はハフニウムに変更した化合物、ジクロライ
ドをジブロミド、ジアイオダイド、ビス（ジメチルアミド）、ビス（ジエチルア

- ミド)、ジ-*n*-ブトキシド、又はジイソプロポキシドに変更した化合物、(シクロペンタジエニル)を(ジメチルシクロペンタジエニル)、(トリメチルシクロペンタジエニル)、(*n*-ブチルシクロペンタジエニル)、(*tert*-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル)、又は(インデニル)に変更した化合物、
- 5 物、(3, 5-ジメチル-2-フェノキシ)を(2-フェノキシ)、(3-メチル-2-フェノキシ)、(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-2-フェノキシ)、(3-フェニル-5-メチル-2-フェノキシ)、(3-*tert*-ブチルジメチルシリル-2-フェノキシ)、又は(3-トリメチルシリル-2-フェノキシ)に変更した化合物などといった一般式 [I] における J が炭素原子である遷移
- 10 金属錯体ならびに、ジメチルシリル(シクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペンタジエニル)(3-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペンタジエニル)(3, 5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペンタジエニル)(3-*tert*-ブチル-2-フェノ
- 15 キシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペンタジエニル)(3-*tert*-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペンタジエニル)(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペンタジエニル)(5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、
- 20 ジメチルシリル(シクロペンタジエニル)(3-*tert*-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペンタジエニル)(5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペンタジエニル)(3-*tert*-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジ
- 25 メチルシリル(シクロペンタジエニル)(3-*tert*-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペンタジエニル)(3, 5-ジアミル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチ

- ルシリル（メチルシクロペンタジエニル）（2-フェノキシ）チタニウムジクロ
 ライド、ジメチルシリル（メチルシクロペンタジエニル）（3-メチル-2-フ
 エノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（メチルシクロペンタジエ
 ニル）（3, 5-ジメチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチ
 5 ルシリル（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-2-フェノ
 キシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（メチルシクロペンタジエニル
 ）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロラ
 イド、ジメチルシリル（メチルシクロペンタジエニル）（3, 5-ジ-tert
 -ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（メチル
 10 シクロペンタジエニル）（5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ）チタニ
 ウムジクロライド、ジメチルシリル（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert
 -ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロ
 ライド、ジメチルシリル（メチルシクロペンタジエニル）（5-メチル-3-トリ
 メチルシリル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（
 15 メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フ
 エノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（メチルシクロペンタジエ
 ニル）（3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ）チタニウムジク
 ロライド、ジメチルシリル（メチルシクロペンタジエニル）（3, 5-ジアミル
 -2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（n-ブチルシク
 20 ロペンタジエニル）（2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリ
 ル（n-ブチルシクロペンタジエニル）（3-メチル-2-フェノキシ）チタニ
 ウムジクロライド、ジメチルシリル（n-ブチルシクロペンタジエニル）（3,
 5-ジメチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（n
 -ブチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チ
 25 タニウムジクロライド、ジメチルシリル（n-ブチルシクロペンタジエニル）（
 3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド
 、ジメチルシリル（n-ブチルシクロペンタジエニル）（3, 5-ジ-tert

- ーブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-

- ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (ト

- リメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3, 5-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-

メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (1-ナフトキシ-2-イル) チタンジクロライドなどや、これらの化合物の (シクロペンタジエニル) を (ジメチルシクロペンタジエニル)、(トリメチルシクロペンタジエニル)、(エチルシクロペンタジエニル)、(n-プロピルシクロペンタジエニル)、(イソプロピルシクロペンタジエニル)

- ル)、(sec-ブチルシクロペンタジエニル)、(イソブチルシクロペンタジエニル)、(tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル)、(フェニルシクロペンタジエニル)、(メチルインデニル)、又は(フェニルインデニル)に変更した化合物、(2-フェノキシ)を(3-フェニル2-フェノキシ)
- 5、(3-トリメチルシリル-2-フェノキシ)、又は(3-tert-ブチルジメチルシリル-2-フェノキシ)に変更した化合物、ジメチルシリルをジエチルシリル、ジフェニルシリル、又はジメトキシシリルに変更した化合物、チタニウムをジルコニウム、又はハフニウムに変更した化合物、ジクロライドをジブromid、ジアイオダイド、ビス(ジメチルアミド)、ビス(ジエチルアミド)、ジ-
- 10 n-ブトキシド、又はジイソプロポキシドに変更した化合物といった一般式[I]におけるJが炭素原子以外の元素の周期律表の第14族の原子である遷移金属錯体があげられる。

一般式[II]で表される遷移金属錯体としては、たとえば

- μ -オキソビス{イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)
- 15 }チタニウムクロライド}、
- μ -オキソビス{イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタニウムメトキシド}、
- μ -オキソビス{イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムクロライド}、
- 20 μ -オキソビス{イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムメトキシド}、
- μ -オキソビス{イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタニウムクロライド}、
- μ -オキソビス{イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(2-フェ
- 25 ノキシ)チタニウムメトキシド}、
- μ -オキソビス{イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムクロライド}、

- μ -オキソピス {イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムメトキシド}、
- μ -オキソピス {イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムクロライド}、
- 5 μ -オキソピス {イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムメトキシド}、
- μ -オキソピス {イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムクロライド}、
- μ -オキソピス {イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムメトキシド}、
- 10 μ -オキソピス {ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムクロライド}、
- μ -オキソピス {ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムメトキシド}、
- 15 μ -オキソピス {ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムクロライド}、
- μ -オキソピス {ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムメトキシド}、
- μ -オキソピス {ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムクロライド}、
- 20 μ -オキソピス {ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムメトキシド}、
- μ -オキソピス {ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムクロライド}、
- 25 μ -オキソピス {ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムメトキシド}、
- μ -オキソピス {ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2-

- ーフェノキシ) チタニウムクロライド}、
 μ -オキソビス {ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2-
 ーフェノキシ) チタニウムメトキシド}、
 μ -オキソビス {ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-
 5 ーtert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムクロライド}、
 μ -オキソビス {ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-
 ーtert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムメトキシド}、
 などがあげられる。

一般式 [III] で表される遷移金属錯体としては、たとえば

- 10 ジー μ -オキソビス {イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (2-フェノ
 キシ) チタニウム}、
 ジー μ -オキソビス {イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-
 ーブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウム}、
 ジー μ -オキソビス {イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (2-
 15 フェノキシ) チタニウム}、
 ジー μ -オキソビス {イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-
 tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウム}、
 ジー μ -オキソビス {イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル)
 (2-フェノキシ) チタニウム}、
 20 ジー μ -オキソビス {イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル)
 (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウム}、
 ジー μ -オキソビス {ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2-フェノ
 キシ) チタニウム}、
 ジー μ -オキソビス {ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-
 25 ーブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウム}、
 ジー μ -オキソビス {ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (2-
 フェノキシ) チタニウム}、

- ジ- μ -オキソビス {ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウム}、
 ジ- μ -オキソビス {ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウム}、
 5 ジ- μ -オキソビス {ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウム}、
 などがあげられる。

- 上記一般式 [I] で表される遷移金属錯体は、たとえばWO97/03992号公開明細書に記載の方法で製造できる。また上記一般式 [II] 又は [III] で表される遷移金属錯体は、上記一般式 [I] で表される遷移金属錯体と1当量又は2当量の水とを反応させることにより製造できる。

(β) アルミニウム化合物について説明する。

アルミニウム化合物 (β) としては、下記 ($\beta 1$) ~ ($\beta 3$) から選ばれる1種以上のアルミニウム化合物である。

- 15 ($\beta 1$) 一般式 $E^1_a Al Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物
 ($\beta 2$) 一般式 $\{-Al(E^2)-O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン
 ($\beta 3$) 一般式 $E^3 \{-Al(E^3)-O-\}_c Al E^3_2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン
 20 (但し、 E^1 、 E^2 、及び E^3 は、それぞれ炭化水素基であり、全ての E^1 、全ての E^2 及び全ての E^3 は同じであっても異なってもよい。 Z は水素原子又はハロゲン原子を表し、全ての Z は同じであっても異なってもよい。 a は $0 < a \leq 3$ を満足する数を、 b は2以上の整数を、 c は1以上の整数を表す。)

- 25 E^1 、 E^2 、又は E^3 における炭化水素基としては、炭素数1~8の炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

一般式 $E^1_a Al Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物 ($\beta 1$) の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルア

ルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジヘキシルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムクロライド；メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ヘキシルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムジクロライド；ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジヘキシルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド等を例示することができる。好ましくは、トリアルキルアルミニウムであり、より好ましくは、トリエチルアルミニウム、又はトリイソブチルアルミニウムである。

一般式 $\{-A 1 (E^2) -O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン ($\beta 2$)、一般式 $E^3 \{-A 1 (E^3) -O-\}_c A 1 E^3$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン ($\beta 3$) における、 E^2 、 E^3 の具体例としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルペンチル基、ネオペンチル基等のアルキル基を例示することができる。bは2以上の整数であり、cは1以上の整数である。好ましくは、 E^2 及び E^3 はメチル基、又はイソブチル基であり、bは2～40、cは1～40である。

上記のアルミノキサンは各種の方法で作られる。その方法については特に制限はなく、公知の方法に準じて作ればよい。たとえば、トリアルキルアルミニウム（たとえば、トリメチルアルミニウムなど）を適当な有機溶剤（ベンゼン、脂肪族炭化水素など）に溶かした溶液を水と接触させて作る。また、トリアルキルアルミニウム（たとえば、トリメチルアルミニウムなど）を結晶水を含んでいる金属塩（たとえば、硫酸銅水和物など）に接触させて作る方法が例示できる。

(γ) ホウ素化合物について説明する。

ホウ素化合物 (γ) としては、(γ 1) 一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物、(γ 2) 一般式 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物、(γ 3) 一般式 $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物のいずれかを用いることができる。

- 5 一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物 (γ 1) において、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^3$ はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基又は2置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なってもよい。 $Q^1 \sim Q^3$ は好ましくは、ハロゲン原子、1～20個の炭素原子を含む炭化水素基、1～20個の炭素原子を含むハロゲン化炭化水素基、1～20個の炭素原子を含む置換シリル基、1～20個の炭素原子を含むアルコキシ基又は2～20個の炭素原子を含むアミノ基であり、より好ましい $Q^1 \sim Q^3$ はハロゲン原子、1～20個の炭素原子を含む炭化水素基、又は1～20個の炭素原子を含むハロゲン化炭化水素基である。更に好ましくは $Q^1 \sim Q^4$ は、それぞれ少なくとも1個のフッ素原子を含む炭素原子数1～20のフッ素化炭化水素基であり、特に好ましくは $Q^1 \sim Q^4$ は、それぞれ少なくとも1個のフッ素原子を含む炭素原子数6～20のフッ素化アリール基である。

- 化合物 (γ 1) の具体例としては、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル) ボラン、トリス (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 4-トリフルオロフェニル) ボラン、フェニルビス (ペンタフルオロフェニル) ボラン等があげられるが、最も好ましくは、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボランである。

- 一般式 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物 (γ 2) において、 G^+ は無機又は有機のカチオンであり、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ は上記の (γ 1) における $Q^1 \sim Q^3$ と同様である。

一般式 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表される化合物における無機のカチオンである G^+ の具体例としては、フェロセニウムカチオン、アルキル置換フェロセニ

- ウムカチオン、銀陽イオンなどが、有機のカチオンである G^+ としては、トリフェニルメチルカチオンなどがあげられる。 G^+ として好ましくはカルベニウムカチオンであり、特に好ましくはトリフェニルメチルカチオンである。 $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ としては、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（3, 4, 5-トリフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（2, 3, 4-トリフルオロフェニル）ボレート、フェニルトリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル）ボレートなどがあげられる。
- 10 これらの具体的な組み合わせとしては、フェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、1, 1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、銀テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルメチルテトラキス（3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル）ボレートなどをあげることができるが、最も好ましくは、トリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートである。

- また、一般式 $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物（ γ 3）においては、Lは中性ルイス塩基であり、 $(L-H)^+$ はブレンステッド酸であり、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ は上記のルイス酸（ γ 1）における $Q^1 \sim Q^3$ と同様である。
- 20 γ 1）における $Q^1 \sim Q^3$ と同様である。

- 一般式 $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表される化合物におけるブレンステッド酸である $(L-H)^+$ の具体例としては、トリアルキル置換アンモニウム、N, N-ジアルキルアニリニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアリールホスホニウムなどがあげられ、 $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ としては、前述と同様のものが
- 25 あげられる。

これらの具体的な組み合わせとしては、トリエチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス（ペ

- ンタフルオロフェニル) ボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル) ボレート、ジイソプロピルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ (メチルフェニル) ホスホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ (ジメチルフェニル) ホスホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートなどをあげることができるが、最も好ましくは、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、もしくは、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートである。

共重合に際しては、遷移金属錯体 (α) と、上記 (β) 及び／又は上記 (γ) とを用いてなるオレフィン重合用触媒を用いる。 (α)、 (β) 2成分よりなるオレフィン重合用触媒を用いる際は、 (β) としては、前記の環状のアルミノキサン ($\beta 2$) 及び／又は線状のアルミノキサン ($\beta 3$) が好ましい。また他に好ましいオレフィン重合用触媒の態様としては、上記 (α)、 (β) 及び (γ) を用いてなるオレフィン重合用触媒があげられ、その際の該 (β) としては前記の (β) が使用しやすい。

各成分の使用量は通常、 (β) / (α) のモル比が0.1~10000で、好ましくは5~2000、 (γ) / (α) のモル比が0.01~100で、好ましくは0.5~10の範囲にあるように、各成分を用いることが望ましい。

各成分を溶液状態もしくは溶媒に懸濁状態で用いる場合の濃度は、重合反応器

に各成分を供給する装置の性能などの条件により、適宜選択されるが、一般に、
 (α) が、通常 $0.01 \sim 500 \mu\text{mol/g}$ で、より好ましくは、 $0.05 \sim 100 \mu\text{mol/g}$ 、更に好ましくは、 $0.05 \sim 50 \mu\text{mol/g}$ 、 (β) が、
 Al 原子換算で、通常 $0.01 \sim 10000 \mu\text{mol/g}$ で、より好ましくは、
 5、 $0.1 \sim 5000 \mu\text{mol/g}$ 、更に好ましくは、 $0.1 \sim 2000 \mu\text{mol/g}$ 、 (γ) は、通常 $0.01 \sim 500 \mu\text{mol/g}$ で、より好ましくは、 $0.05 \sim 200 \mu\text{mol/g}$ 、更に好ましくは、 $0.05 \sim 100 \mu\text{mol/g}$ の範囲にあるように各成分を用いることが望ましい。

10 オレフィン系共重合体を製造するには、たとえば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、又はメチレンジクロライド等のハロゲン化炭化水素を溶媒として用いる溶媒重合、又はスラリー重合、ガス状のモノマー中での気相重合等が可能であり、また、連続重合、回分式重合のどちらでも可能である。重合温度は、 $-50 \sim$
 15 200°C の範囲を取り得るが、特に、 $-20 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、重合圧力は、常圧 $\sim 60 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ が好ましい。重合時間は、一般的に、使用する触媒の種類、反応装置により適宜決定されるが、1分間 ~ 20 時間の範囲を取ることができる。また、重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加することもできる。

20

続いて本発明において新規なオレフィン系共重合体と熱可塑性樹脂から導かれる、熱可塑性樹脂組成物について説明する。

本発明における熱可塑性樹脂組成物は、(i) 熱可塑性樹脂 $1 \sim 99$ 重量% 及び (ii) 本発明のオレフィン系共重合体 $99 \sim 1$ 重量% からなる熱可塑性樹脂
 25 組成物である。好ましくは、(i) 熱可塑性樹脂 $5 \sim 95$ 重量% 及び (ii) 本発明のオレフィン系共重合体 $95 \sim 5$ 重量% からなる熱可塑性樹脂組成物であり、より好ましくは (i) 熱可塑性樹脂 $10 \sim 90$ 重量% 及び (ii) 本発明のオ

レフィン系共重合体 90～10 重量%からなる熱可塑性樹脂組成物であり、更に好ましくは (i) 熱可塑性樹脂 15～85 重量%及び (i i) 本発明のオレフィン系共重合体 85～15 重量%からなる熱可塑性樹脂組成物であり、特に好ましくは (i) 熱可塑性樹脂 20～80 重量%及び (i i) 本発明のオレフィン系共
5 重合体 80～20 重量%からなる熱可塑性樹脂組成物である。

本発明の熱可塑性樹脂組成物に用いられる成分 (i) は、熱可塑性樹脂である。(i) は、公知の各種熱可塑性樹脂から広範に選択することができるが、たとえば高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) 等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹
10 脂、ポリブテン系樹脂、ポリ-4-メチル-ペンテン-1 系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂等があげられる。好ましくは (i-1) ポリオレフィン系樹脂である。より好ましくは (i-2) 炭素数 2 以上の脂肪族オレフィンを主成分とするポリオ
15 レフィン系樹脂であり、更に好ましくは、(i-3) 炭素数 3 以上脂肪族オレフィンを主成分とするポリオレフィン系樹脂であり、特に好ましくは、(i-4) ポリプロピレン系樹脂である。

(i-4) ポリプロピレン系樹脂としては、アイソタクチックもしくはシンジ
オタクチックシークエンス構造を主として有する結晶性のポリプロピレンで、ホ
20 モタイプやコモノマーを含むランダムタイプ、もしくは、多段重合によるブロッ
クタイプ等広範な構造のものが使用可能である。なお、該ポリプロピレン系樹脂
は、気相重合法、バルク重合法、溶媒重合法及び任意にそれらを組み合わせて多
段重合を採用することができ、また、重合体の数平均分子量についても特に制限
はないが、好ましくは 10,000～1,000,000 に調整される。

25 (i-4) ポリプロピレン系樹脂の結晶性の指標としては、たとえば、融点、
結晶融解熱量などが用いられ、融点は 80℃～176℃、結晶融解熱量は 30 J
/g～120 J/g の範囲にあることが好ましい。更には、融点は 120℃～1

76℃、結晶融解熱量は60 J/g～120 J/gの範囲にあることが好ましい。結晶の融点が低すぎる、もしくは融解熱量が低すぎると、得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の耐熱性が低下する場合がある。

- 5 (i-4) ポリプロピレン系樹脂を製造する方法としては、一般的には、いわゆるチタン含有固体状遷移金属成分と有機金属成分を組み合わせるチーグラ・ナッタ型触媒、又はシクロペンタジエニル骨格を少なくとも1個有する周期律表第4族～第6族の遷移金属化合物及び助触媒成分からなるメタロセン触媒を用いて、スラリー重合、気相重合、バルク重合、溶液重合等又はこれらを組み
- 10 合わせた重合法で一段又は多段で、プロピレンを単独重合することによって単独重合体を得たり、又はプロピレンとそれら以外の炭素数2～12のオレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンとを一段又は多段で共重合させることによって共重合体を得たりする方法をあげることができる。なお、市販の該当品を用いることも可能である。
- 15 本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が、柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性及びに優れた性能バランスを要求される場合には、(i)が、(i-6)主鎖1000個の炭素連鎖中に2連鎖以上のメチレン炭素が15個以上、205個以下であるポリプロピレン系樹脂であることが好ましい。より好ましくは、主鎖1000個の炭素連鎖中に2連鎖以上のメチレン
- 20 炭素が25個以上、155個以下であり、更に好ましくは、35個以上、105個以下である。(i-6)が該範囲を外れると、得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性に劣る場合がある。(i-6)中に所定量の2連鎖以上のメチレン炭素を含有させる為には、プロピレンにエチレンを共重合させる方法や、プロピレンの尾尾結合を発生させる方法があげられる。(i-6)の主鎖1000個の炭素連鎖中含
- 25 まれるに2連鎖以上のメチレン炭素の含有量は、 ^{13}C -NMRやIRなどを用いることにより測定できる。 ^{13}C -NMRやIRの解析方法は、たとえば、新版高

分子分析ハンドブック I. 2. 3 (1995年)に記載されている。

本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が耐衝撃性及び難白化性に優れる性能を要求される場合には、(i)が、(i-7)エチレンとプロピレンを2段階以上の多段で共重合させることにより得られるポリプロピレン系樹脂組成物であることが好ましい。より詳細には、(i-7)は第一段階においてプロピレンの単独重合体又はエチレン含有量が5.0重量%以下のエチレン-プロピレン共重合体を得、第二段階以降においてエチレン含有量が7~85重量%のエチレン-プロピレン共重合体を得、かつ第一段階で得られる重合体と第二段階以降で得られる重合体の重量比が30/70~90/10である。
5
10 (以下、第一段階の重合で得られるプロピレンの単独重合体又はエチレン-プロピレン共重合体を「共重合体-1」と記すことがある。また、第二段階以降の共重合において得られるエチレン-プロピレン共重合体を「共重合体-2」と記すことがある。)

共重合体-1のエチレン含有量は5.0重量%以下であることが好ましい。エチレン含有量が5.0重量%を超えると、該ポリプロピレン系樹脂組成物を用いて得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の耐熱性が劣る場合がある。
15

共重合体-2のエチレン含有量は7~85重量%であることが好ましい。エチレン含有量が過少であると、該ポリプロピレン系樹脂組成物を用いて得られる熱可塑性樹脂組成物が難白化性に劣る場合があり、一方エチレン含有量が過多であると、該ポリプロピレン系樹脂組成物を用いて得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の耐衝撃性が低下する場合がある。
20

共重合体-1と共重合体-2の重量比は30/70~90/10である。共重合体-1が過少(共重合体-2が過多)であると、該ポリプロピレン系樹脂組成物を用いて得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が十分な難白化性を得ることができない場合があり、一方共重合体-1が過多(共重合体-2が過少)であると、該ポリプロピレン系樹脂組成物を用いて得られ
25

る熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の耐衝撃性が充分でない場合がある。

なお、共重合体-1及び共重合体-2は、プロピレン及びエチレン以外の α -オレフィン（たとえば、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1など）の1種
5 以上を少量、たとえば1～5重量%程度含有させたものでも構わない。

上記のポリプロピレン系樹脂としては、「ブロックポリプロピレン」又は「ハイインパクトポリプロピレン」と俗称されることがあり、市販の該当品を使用することができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が引張伸
10 び、柔軟性、透明性及び加工性に優れる性能を要求される場合には、(i)が(i-8) JIS K6301に準拠し測定されたJIS A硬度が70～97であり、かつJIS K7203に準拠し測定された曲げ弾性率が50～500 MPaであるプロピレン-エチレン共重合体であることが好ましい。

(i-8)のJIS K6301に準拠し測定されたJIS A硬度は、好ま
15 しくは70～97、更に好ましくは75～97である。該硬度が過小であると、得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が耐熱性に劣る場合があり、一方該硬度が過大であると、得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が柔軟性に劣る場合がある。

(i-8)のJIS K7203に準拠し測定された曲げ弾性率は、好ましく
20 は50～500 MPaであり、更に好ましくは55～450 MPaである。該曲げ弾性率が過小であると、得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が耐熱性に劣る場合があり、一方該曲げ弾性率が過大であると、得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が柔軟性に劣る場合がある。

25 (i-8)の共重合体を構成する各モノマー成分としては、エチレンに基づくモノマー単位が1～85モル%、プロピレンに基づくモノマー単位が99～15モル%のものが好ましく、エチレン、プロピレン以外の α -オレフィン、たとえ

ば、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、又は1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、などの非共役ジエンモノマーを5モル%以下の範囲で含んでいてもよい。

- 5 また、(i-8)は、上記モノマーの他に官能基を有するモノマーを共重合したものでもよい。かかる官能基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、酸無水物基、アミノ基、イソシアネート基、エポキシ基、エステル基などがあげられる。このようなモノマーとしては、たとえば、(メタ)アクリル酸ヒドロキシ
10 アクリレート、(無水)マレイン酸、グリシジル(メタ)アクリレートなどがあげられる。また、プロピレン-エチレン共重合体を変性して上記官能基を導入してもよい。

- (i-8)としては、ランダムタイプ、もしくは、多段重合によるブロックタイプ等があげられ、重合方法としては、気相重合法、バルク重合法、溶媒重合法及び任意にそれらを組み合わせて多段重合を採用することができる、また、か
15 かる重合体の数平均分子量についても特に制限はないが、好ましくは10,000~1,000,000に調整される。

なお、(i-8)プロピレン-エチレン共重合体としては、該当する市販品を使用することができる。

- 本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が引張伸
20 び、柔軟性、透明性及び加工性に優れる性能を要求される場合には、(i-8)、(i i)に加えて、更に、(i-9) JIS K7203に準拠し測定された曲げ弾性率が550~1800MPaであるポリオレフィン系樹脂を含有してもよい。

- (i-9)のJIS K7203に準拠し測定された曲げ弾性率は550~1
25 800MPaであり、好ましくは600~1800MPaである。該曲げ弾性率が過小であると得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が耐熱性に劣る場合があり、一方該曲げ弾性率が過大であると得られる熱可

塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が柔軟性に劣る場合がある。
（i-9）を用いる場合の使用量は、（（i）及び（i-8）の合計量）／
（i-9）の量の重量比で、30／70～99／1であることが好ましい。この
範囲で（i-9）を用いることにより得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑
5 性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性と強度のバランスを良好にすることができる
。

本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が透明性
、柔軟性に優れる性能を要求される場合には、（i）が（i-10）ポリブテン
系樹脂であることが好ましい。（i-10）は、公知技術によりチーグラマー・ナ
10 ッタ型触媒、又はメタロセン系触媒を用いて合成されたポリブテン単独重合体樹
脂あるいはポリブテン共重合体樹脂であり、示差走査熱量計（DSC）で測定し
た融点が30～130℃であることが好ましく、さらに好ましくは40～130
℃、特に好ましくは50～130℃である。該融点が低すぎると、該ポリブテン
を用いて得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の
15 耐熱性や強度が劣る場合がある。示差走査熱量計は、たとえばセイコー電子工業
社製 DSC 220Cを用い、昇温及び降温過程のいずれも10℃／minの速
度で測定を行う。

（i-10）は、1-ブテンと、エチレンあるいは炭素数3～8の α -オレフ
ィンを共重合することで得られ、好ましい α -オレフィンをとしてプロピレン、1
20 -ヘキセン、1-オクテンなどがあげられる。これらの α -オレフィンの割合は
、50重量%以下のものが用いられ、好ましいのは0.5～40重量%、特に好
ましいのは1～30重量%である。なお、（i-10）は、市販品を使用するこ
とができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が透明性
25 、柔軟性に優れる性能を要求され、更に、強度及び耐熱性を要求される場合には
、（i-10）ポリブテン系樹脂、（ii）に加え、更に（i-4）ポリプロピ
レン系樹脂を含有してもよく、（i-10）1～98重量%、（ii）1～98

重量%及び (i-4) 1~98重量%を含有することが好ましい。更には (i-10) 5~90重量%、(i i) 5~90重量%及び (i-4) 5~90重量%を含有することが好ましい。(i i) が過少であると得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性及び透明性が劣る場合があり、一方、(i i) が過多であると得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の耐熱性及び強度が劣る場合がある。(i-10) が過少であると得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性及び、透明性が劣る場合があり、一方、(i-10) が過多であると得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の強度及び、耐熱性に劣る場合がある。(i-4) が過少であると得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の耐熱性及び強度が劣る場合がある、一方、(i-4) ポリプロピレン系樹脂が過多であると得られる熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性及び透明性が劣る場合がある。

本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が透明性、耐熱性に優れる性能を要求され場合には、(i) として環状オレフィン系樹脂 (i-5) を用いることも可能である。

(i-5) は、公知技術によりチーグラ-ナッタ型触媒、又はメタロセン系触媒を用いて合成された環状オレフィン単独重合体樹脂あるいは環状オレフィン共重合体樹脂である。環状オレフィンとしては、たとえば、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5, 6-ジメチルノルボルネン、1-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5, 5, 6-トリメチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3

ージメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a
 -オクタヒドロナフタレン、2-ヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2
 , 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチリデン-1
 , 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロ
 5 ナフタレン、2-フルオロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a
 , 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 5-ジメチル-1, 4, 5, 8
 -ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、
 2-シクロヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5,
 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-ジクロロ-1, 4, 5, 8-ジメ
 10 タノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-イ
 ソブチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-
 オクタヒドロナフタレン、1, 2-ジヒドロジシクロペンタジエン、5-クロロ
 ノルボルネン、5, 5-ジクロロノルボルネン、5-フルオロノルボルネン、5
 , 5, 6-トリフルオロ-6-トリフルオロメチルノルボルネン、5-クロロメ
 15 チルノルボルネン、5-メトキシノルボルネン、5, 6-ジカルボキシルノルボ
 ルネンアンハイドレート、5-ジメチルアミノノルボルネン、5-シアノノルボ
 ルネン、シクロペンテン、3-メチルシクロペンテン、4-メチルシクロペンテ
 ン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3, 5-ジメチルシクロペンテン、3-
 クロロシクロペンテン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセン、4-メチ
 20 ルシクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロヘキセン、3-クロロシクロヘキセ
 ン、シクロヘプテン等が例示される。

(i-5) は、環状オレフィンと、エチレンあるいは炭素数3~8の α -オレ
 フィンを共重合することで得られ、好ましい α -オレフィンとしてプロピレン、
 1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどがあげられる。これらの α -オレ
 25 フィンの割合は、50重量%以下のものが用いられ、好ましいのは0.5~40
 重量%、特に好ましいのは1~30重量%である。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、(i) 1~99重量%、(ii) 99~1重

量%からなり、 $((i) + (ii)) = 100$ 重量%とする。)、好ましくは(i)
5 5~90重量%及び(ii)95~10重量%であり、より好ましくは(i)
10~80重量%及び(ii)90~20重量%であり、更に好ましくは、(i)
15~70重量%及び(ii)85~30重量%であり、特に好ましくは、(
5 i)20~60重量%及び(ii)80~40重量%である。(i)が過少((
ii)が過多)であると柔軟性に劣る。一方、(ii)が過多((i)が過少)
であると強度が不足する。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、1mm厚プレス成形シートのJIS K71
05に準拠して測定したヘーズが75%以下であることが好ましい。好ましくは
10 、70%以下、より好ましくは、65%以下、更に好ましくは、60%以下、特
に好ましくは55%以下である。該範囲を外れると、熱可塑性樹脂組成物及び、
熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性、透明性、難白化性、耐傷付性に劣る
場合がある。なお、1mm厚プレス成形シートは、熱可塑性樹脂組成物に含まれ
る、熱可塑性樹脂のJIS試験方法に記載される試験片の作成方法に準じて成形
15 されたプレス成形シートでなければならない。たとえば、熱可塑性樹脂組成物に
含まれる熱可塑性樹脂がポリプロピレン系樹脂であれば、JIS K6758に
記載の方法に準じて成形されたプレス成形シートを使用しなければならない。成
形したシートは気泡、ごみの混入等の外観に注意し、それらが存在する部分は、
評価には使用しない。

20 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、1mm厚プレス成形シートの50℃、100
時間耐熱試験後のJIS K7105に準拠して測定したヘーズが90%以下で
あることが好ましい。耐熱試験温度は、好ましくは70℃、より好ましくは80
℃、更に好ましくは90℃、特に好ましくは110℃である。該範囲を外れると
熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の表面性状安定性が
25 劣る場合がある。なお、1mm厚プレス成形シートとしては上記のプレス成形法
で得られたもの使用しなければならない。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、1mm厚成形シートの50℃、100時間耐

- 熱試験前後の J I S K 7 1 0 5 に準拠して測定したヘーズ値差 (Δ ヘーズ) が 4 0 以下であることが好ましい。より好ましくは 3 5 以下、更に好ましくは 3 0 以下、特に好ましくは 2 5 以下、最も好ましくは 2 0 以下である。また耐熱試験温度は、好ましくは 7 0 ℃、より好ましくは 8 0 ℃、更に好ましくは 9 0 ℃、特に好ましくは 1 1 0 ℃である。該範囲を外れると熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の表面性状安定性が劣る場合がある。なお、1 mm 厚プレス成形シートは上記のプレス成形法で得られたものを使用しなければならない。また、1 mm 厚成形シートの 5 0 ℃、1 0 0 時間の耐熱試験は、たとえば、試験温度 5 0 ℃、試験時間 1 0 0 時間とする以外は、J I S K 6 3 0 1 「6. 老化試験」の空気加熱老化試験 (6. 3) に準拠して実施しなければならない。試験片は試験機槽中に吊るして加熱し、この時、吊るされた試験片は、互いに接触しあったり、試験機槽内の壁のどの部分にも触れたりしないようにしなければならない。

- 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、J I S K 7 2 0 3 に準拠し測定された曲げ弾性率 (U_b (MP a)) が下記式の関係を充足することが好ましい。
- $$U_b \leq 1.5 \times S_b \times (T_b / 100)^{3.3}$$
- より好ましくは、 $U_b \leq 1.4 \times S_b \times (T_b / 100)^{3.3}$
 更に好ましくは、 $U_b \leq 1.3 \times S_b \times (T_b / 100)^{3.3}$
 特に好ましくは、 $U_b \leq 1.2 \times S_b \times (T_b / 100)^{3.3}$ である。

- 上記範囲を外れると、熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性が劣る場合がある。なお、上記式において、 S_b は (a) の J I S K 7 2 0 3 に準拠し測定された曲げ弾性率 (MP a) を表し、 T_b は熱可塑性樹脂組成物中の (a) の添加重量部数 (%) を表す。

- 更に、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、該組成物を用いて、後述の条件にしたがって成形して得た、表面グロス 2 以下のシボ模様付き成形シートを 1 1 0 ℃、1 0 0 時間の耐熱試験に供した場合に、試験前後のグロス値変化が 1 以下となる

ことを特徴として有する熱可塑性樹脂組成物であり、グロス変化値が該範囲以上になると、熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の表面性状の悪化（べたつき等）を引き起こすことがある。なお、表面グロス2以下のシボ模様付き成形シートの110℃、100時間の耐熱試験は下記の方法で実施する。

5 グレンC皮シボ模様付き1mm厚プレス成形シート（15cm角）をプレス成形機を用いて下記方法にて測定した皮シボ模様付き表面グロス値が2以下となるよう作成する。なお、プレス成形は上下板200℃、5kg/cm²・Gで5分間加熱溶解後、同型の成形機で加圧冷却（50kg/cm²・G、上下板水冷）にて行う。このシートを5cm×3cmに切断し、槽内温度が110℃に設定

10 されたタバイ社製ギヤーオープン（PHH型）内に皮シボ模様付き表面が上面になるよう配置し、100時間放置し、試験前後のプレス成形シートの皮シボ模様付き表面をスガ試験機製デジタル変角光沢計（UGV-5DP型）を用いて、入射角／受光角それぞれ60°に設定し、表面グロス値を測定する。なお、すべてのグロス測定はサンプルのを室温まで冷却した後に行う。

15 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、必須成分である（i）熱可塑性樹脂及び（ii）本発明オレフィン系共重合体に加え、本発明の目的を損なわない範囲において、下記（iii）～（v）から選ばれる1種類以上の成分を含有することもできる。

20 （iii）：ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体

（iv）：（iii）の水素添加物

（v）：JIS K 6251に準拠して測定した引張切断時強さが2.1MPa以上であるエチレン系重合体

25 （iii）は、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体である。ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックは、ビニル芳香族化合物を主体として含有し、その他の構成成分として共役ジエン化合物などを含有する重合体ブロッ

クである。ビニル芳香族化合物としてはスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルキシレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、モノブロムスチレン、ジブロムスチレン、フルオロスチレン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレンなどをあげることができる。これらは単独で又は2種以上組み合わせて使用される。これらのうち特に好ましいものは、スチレンである。該重合体ブロックにおけるビニル芳香族化合物の含有量は60～99重量%が好ましい。該含有量が過少であると熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の機械的強度が劣る場合がある。一方該含有量が過多であると熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性が劣る場合がある。

共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックは、共役ジエン化合物を主体として含有し、その他の構成成分としてビニル芳香族化合物などを含有する重合体ブロックである。共役ジエン化合物としては1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-ネオペンチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、2-シアノ-1, 3-ブタジエン、置換直鎖共役ペンタジエン類、直鎖及び側鎖共役ヘキサジエンなどをあげることができる。これらは単独で又は2種以上組み合わせて使用される。これらのうち特に好ましいものは、1, 3-ブタジエン、イソプレンである。該重合体ブロックにおける共役ジエン化合物の含有量は60～99重量%が好ましい。該含有量が過少であると熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性が劣る場合がある。一方該含有量が過多であると熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の機械的強度が劣る場合がある。

(iii) は、具体的には一般式： $(cH-cS)_n$ 、 $(cH-cS)_{n-c}H$ 、 $(cH-cS)_{n-X}$ （式中、 cH はビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック、 cS は共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック、 X はカップリング剤残基、 n は1以上の整数である。）で表される。

ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体と

する重合体ブロックとからなるブロック共重合体におけるビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック／共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの含有比率は2／98～50／50であることが好ましい。該比率が過小であると熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の弾性が低く、高弾性が得られない場合があり、一方該比率が過大であると熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体の柔軟性が劣る場合がある。

(iii)を得るには、たとえば、一般に有機溶媒中で、有機リチウム化合物等の重合開始剤を用いて、まずブロック c H又はブロック c Sを重合し、続いてブロック c S又はブロック c Hを重合すればよい。ブロック c Hあるいはブロック c Sのどちらを先に重合してもよい。またこれらの操作を繰り返すことで、 $(cH-cS)_n$ ブロック共重合体(nは1以上の整数である。)を得ることもできる。また、有機溶媒中で、有機リチウム化合物等の重合開始剤を用いて、ブロック c Hを重合し、続いてブロック c Sを重合し、更にブロック c Hを重合することで、 $cH-cS-cH$ ブロック共重合体を得ることができる。これらの操作を繰り返すことで、 $(cH-cS)_n-cS$ ブロック共重合体(nは1以上の整数である。)を得ることもできる。このようにして得られる $(cH-cS)_n$ ブロック共重合体に、カップリング剤を添加することにより、 $(cH-cS)_n-X$ ブロック共重合体(Xはカップリング剤残基、nは1以上の整数である。)を得ることもできる。カップリング剤としては、アジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、テトラクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、テトラクロロスズ、ブチルトリクロロスズ、ジメチルジクロロシラン、テトラクロロゲルマニウム、1,2-ジブromoエタン、1,4-クロロメチルベンゼン、ビス(トリクロロシリル)エタン、エポキシ化アマニ油、トリレンジイソシアネート、1,2,4-ベンゼントリイソシアネートなどをあげることができる。なお、(iii)のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体としては、該当する市販品を用いることもできる。

(i v) は、上記 (i i i) の水素添加物である。(i v) を得るには、たとえば、上記 (i i i) を、不活性溶媒中に溶解し、20～150℃、1～100 kg/cm² Gの加圧水素下で水素化触媒の存在下で水素添加を行えばよい。上記 (i i i) 中の共役ジエン化合物の水素添加率は、水素化触媒、水素化化合物の添加量、又は水素添加反応時における水素圧力、反応時間を変えることにより調節される。なお、(i v) の、上記 (i i i) の水素添加物としては、該当する市販品を用いることもできる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が、柔軟性及び機械的強度に優れる性能を要求される場合には、(i) 1～98重量%、(i i) 1～98重量%及び(i i i) 及び/又は(i v) 1～98重量%を含有する熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体であることが好ましい。更には(i) 5～90重量%、(i i) 5～90重量%及び(i i i) 及び/又は(i v) を5～90重量%含有することが好ましい。

(v) はJ I S K 6 2 5 1に準拠して測定した引張切断時強さが2.1 MPa以上であるエチレン系重合体である。(v) の具体例としては、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン及びエチレンを含む共重合体、すなわち、エチレンとプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン等の α -オレフィン、1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等のジカルボン酸やそのモノエステル、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸エステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の飽和カルボン酸のビニルエステル及びそのアイオノマーから選ばれた1つ又は、2つ以上のコモノマーとの共重合体又は多元共重合体が例示できる。これらの重合体又は、共重合体は2つ以上の混合物でも良い。更に、(v) は好ましくは、エチレン含量が8

0モル%以上のエチレン系重合体である。

本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が、耐低温性に優れる性能を要求される場合には、(i) 1～98重量%、(ii) 1～98重量%及び(V)を1～98重量%を含有する熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体であることが好ましい。更には(i) 5～90重量%、(ii) 5～90重量%及び(V)を5～90重量%含有することが好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体が、柔軟性、機械的強度及び耐低温性に優れる性能を要求される場合には、(i) 1～97重量%、(ii) 1～97重量%、(iii) 及び/又は(iv) 1～97重量%及び(v)を1～97重量%を含有する熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体であることが好ましい。更には(i) 5～85重量%、(ii) 5～85重量%、(iii) 及び/又は(iv)を5～85重量%及び(v)を5～85重量%を含有する熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体であることが好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体には、必須の成分である(i) 及び(ii)に加えて、必要に応じて(ii)以外のゴム成分、たとえば、天然ゴム、ポリブタジエン、液状ポリブタジエン、ポリアクリロニトリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、部分水添アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、ブチルゴム、クロロプレンゴム、フッ素ゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、シリコンゴム、ウレタンゴム、イソブチレン-イソプレン共重合体ゴム、ハロゲン化イソブチレン-イソプレン共重合体ゴム等を適宜配合することができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体は、必要に応じて、従来公知の方法により、イオウ架橋、過酸化物架橋、金属イオン架橋、シラン架橋、樹脂架橋などの架橋を行うこともできる。架橋剤としては、ゴムの加硫に一般的に用いられている架橋剤を用いることができ、硫黄、フェノール

- 樹脂、金属酸化物、金属水酸化物、金属塩化物、p-キノンジオキシム又はビスマレイミド系の架橋剤などを例示することができる。架橋剤は単独でも使用できるが、架橋速度を調節するために、架橋促進剤を併用してもよい。架橋促進剤としては、鉛丹、ジベンゾチアゾイルサルファイドなどの酸化剤を用いることができる。
- 5 また分散剤として酸化亜鉛のような金属酸化物やステアリン酸などを併用してもよい。金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化カルシウムなどが用いられ、好ましくは酸化亜鉛又は酸化マグネシウムである。また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、架橋剤の存在下で動的架橋して架橋物を得ることができる。
- 10 本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体には、付加成分として、老化防止剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の各種安定剤を適宜配合することができる。また、帯電防止剤、スリッパ剤、内部剥離剤、着色剤、分散剤、アンチブロッキング剤、滑剤、防曇剤などの添加剤を適宜配合することができる。
- 15 本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体には、付加成分として、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、ガラスビーズ、アスベスト、マイカ、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムウィスカー、タルク、アラミド繊維、硫酸バリウム、ガラスフレーク、フッ素樹脂等の充填剤、ナフテン油、パラフィン系鉱物油等の鉱物油系軟化剤等を適宜配合することができる。
- 20 本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体には、付加成分として、難燃剤を適宜配合することができる。難燃剤の具体例としては、アンチモン系難燃剤、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ほう酸亜鉛、
- 25 グアニジン系難燃剤、ジルコニウム系難燃剤等の無機化合物、ポリりん酸アンモニウム、エチレンビストリス（2-シアノエチル）ホスフォニウムクロリド、トリス（トリブロモフェニル）ホスフェート、トリス（トリブロモフェニル）ホスフェート、トリス（3-ヒドロキシプロピル）ホスフィンオキシド等のりん酸エステル及びりん化合物、塩素化パラフィン、塩素化ポリオレフィン、パークロロ

シクロペンタデカン等の塩素系難燃剤、ヘキサブロモベンゼン、エチレンビスジ
ブロモノルボルナンジカルボキシイミド、エチレンビステトラブロモフタルイミ
ド、テトラブロモビスフェノールA誘導体、テトラブロモビスフェノールS、テ
トラブロモジペンタエリスリトール等の臭素系難燃剤及びそれらの混合物を例示
5 することができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体には、付
加成分として発泡剤を配合し、スポンジ製品を提供することができる。発泡剤の
具体例としては、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム等
の幹発泡剤、N，N'－ジニトロソペンタメチレンテトラミン等のニトロソ化合
10 物、アゾカルボナミド、アゾイソブチロニトリル等のアゾ化合物、ベンゼンスル
フォニルヒドラジン、p，p'－オキシビス（ベンゼンスルフォニルヒドラジ
ド）、トルエンスルフォニルヒドラジド、トルエンスルフォニルヒドラジド誘導
体等のスルフォニルヒドラジド等が例示できる。また発泡加工には適宜発泡助材
を用いることができる。発泡助材の具体例としては、サリチル酸、尿素及びその
15 化合物等を例示することができる。

本発明に熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体には、高
周波加工助材として、極性ポリマーを添加することができる。極性ポリマーの具
体例としては、エチレンとアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン
酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の
20 ジカルボン酸やそのモノエステル、メチルメタクリレート、メチルアクリレート
、エチルアクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸エステル、酢酸ビニル、
プロピオン酸ビニル等の飽和カルボン酸のビニルエステル及びそのアイオノマー
から選ばれた1つ又は、2つ以上のコモノマーとの共重合体又は、多元共重合体
が例示できる。

25 本発明の熱可塑性樹脂組成物及び、熱可塑性樹脂組成物を含む成型体には、必
須の成分である（i）及び（i i）に加えて、必要に応じて他の樹脂成分たとえ
ば、ロジン系樹脂、ポリテルペン系樹脂、合成石油樹脂、クマロン系樹脂、フェ

- ノール系樹脂、キシレン系樹脂、スチレン系樹脂及びイソプレン系樹脂などを適宜配合することができる。ロジン系樹脂としては、天然ロジン、重合ロジン、部分及び完全水添ロジン、これら各種ロジンのグリセリンエステル、ペンタエリスリトールエステル、エチレングリコールエステル、メチルエステルなどのエステル化物、更には、不均化、フマル化、ライム化あるいはこれらを適宜組み合わせたロジン誘導体があげられる。ポリテルペン系樹脂としては、 α -ピネン、 β -ピネン、ジペンテンなどの環状テルペンの単独重合体あるいは共重合体及び上記の各種のテルペンとフェノール、ビスフェノールなどのフェノール系化合物との共重合体である α -ピネン-フェノール樹脂、ジペンテン-フェノール樹脂、
- 10 テルペン-ビスフェノール樹脂などのテルペン-フェノール系樹脂、更には上記各種テルペンと芳香族モノマーとの共重合体である芳香族変性テルペン樹脂があげられる。合成石油樹脂としては、ナフサ分解油の C_5 留分、 $C_6 \sim C_{11}$ 留分及びその他オレフィン系留分の単独重合体あるいは共重合体及びこれら重合体の水添物である脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、脂肪族-脂
- 15 環族共重合樹脂などがあげられる。

- 更に、上記の各種のナフサ分解油と前記の各種テルペンとの共重合体やその水添物である共重合系石油樹脂などもあげられる。ここでナフサ分解油の C_5 留分としては、イソプレン、シクロペンタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテンなどのメチルブテン類、1-ペンテン
- 20 、2-ペンテンなどのペンテン類、ジシクロペンタジエンなどが好ましく、 $C_6 \sim C_{11}$ 留分としてはインデン、スチレン、*o*-、*m*-、*p*-ビニルトルエン、 α -、 β -メチルスチレンなどのメチルスチレン類、メチルインデン、エチルインデン、ビニルキシレン、プロペニルベンゼンなどが好ましく、その他オレフィン系留分としてはブテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ブタジエン、オクタジ
- 25 エンなどが好ましい。

フェノール系樹脂としては、アルキルフェノール樹脂、アルキルフェノールとアセチレンとの縮合によるアルキルフェノール-アセチレン樹脂及びこれらの変

性物があげられる。ここで、これらフェノール系樹脂としては、フェノールを酸触媒でメチロール化したノボラック型樹脂、アルカリ触媒でメチロール化したレゾール型樹脂のいずれであってもよい。

キシレン系樹脂としては、*m*-キシレンとホルムアルデヒドから成るキシレン-ホルムアルデヒド樹脂、これに第3成分を添加、反応させた変性樹脂などがあげられる。

スチレン系樹脂としては、スチレンの低分子量品、 α -メチルスチレンとビニルトルエンとの共重合樹脂、スチレンとアクリロニトリルとインデンとの共重合樹脂などがあげられる。

10 イソプレン系樹脂としては、イソプレンの二量化物である C_{10} 脂環式化合物と C_{10} 鎖状化合物を共重合して得られる樹脂などがあげられる。

上記各種粘着性付与樹脂のなかで、ロジン系樹脂、ポリテルペン系樹脂、合成石油樹脂などが好ましく、これらのなかで、脂肪族及び／又は脂環族構造を有するものが、得られるオレフィン系共重合体組成物を用いて成形した成形品の透明性の点からより好ましい。ここで脂肪族及び／又は脂環族構造を有する粘着性付与樹脂として特に好ましいものとして、ロジン系樹脂では部分及び完全水添ロジンとそれらの誘導体、ポリテルペン系樹脂では環状テルペンの単独重合体あるいは共重合体、合成石油樹脂では脂肪族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、脂肪族-脂環族共重合樹脂、ナフサ分解油と各種テルペンとの共重合体の水添物があげられる。これらの樹脂成分は単独で、あるいは2種以上を混合して用いられる。なお、樹脂成分としては、該当する市販品を使用することができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、本発明の熱可塑性樹脂組成物からなる層を含んで構成される層を少なくとも1層有する、2層以上の多層積層体として使用することができる。かかる積層体としては、各層を構成する材料が相互に同じでも、異なってもかまわなく、かかる各層を構成する材料としては、本発明の熱可塑性樹脂組成物の他の公知の熱可塑性樹脂、ゴム、その他の成分から選択することが可能である。かかる材料のうちの熱可塑性樹脂としては、各種エチレン系

樹脂、各種ポリプロピレン系樹脂、各種ポリブテン系樹脂、各種ポリメチルペン
テン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、エチレンとアクリル酸系モノマーとの共重合
体樹脂、エチレンと酢酸ビニル系モノマーとの共重合体樹脂、エチレンとメタク
5 リル酸系モノマーとの共重合体樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリ
カーボネート系樹脂、ナイロン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、等々から
選択して用いることができ、ゴムとしては、本発明の共重合体以外の各種ゴム成
分が例示され、例えば、エチレン/ α -オレフィン系共重合体ゴムエチレン/ α -
オレフィン/ポリエン系共重合体ゴム、スチレン系ゴム、水添スチレン系ゴム
、ジエン系ゴム、公知の架橋性ゴムが例示され、その他の成分としては、織布、
10 不織布等から選ばれる材料、各種安定剤、各種添加剤、充填剤、鉱物油系軟化剤
、難燃剤、高周波加工助材、ロジン系樹脂、ポリテルペン系樹脂、合成石油樹脂
、クマロン系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂、及びイソプレン系樹脂
等が挙げられ、これらを適宜配合することができる。また、本発明の熱可塑性樹
脂組成物を含む各種の材料は、従来公知の方法により、イオウ架橋、過酸化物架
15 橋、金属イオン架橋、シラン架橋、樹脂架橋などの架橋を行ったものや、発泡剤
を配合し、スポンジ製品としたものであってもよい。なお、多層体の層間には必
要に応じて接着性付与の為の接着剤を挿入してもよい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物を得る方法として、上記で説明した各成分を、通
常の混練り装置、たとえばラバーミル、ブラベンダーミキサー、バンバリーミキ
20 サー、加圧ニーダー、ルーダー、二軸押出機等を用いて混練すればよい。混練り
装置としては、密閉式及び開放式のいずれの装置であってもよいが、不活性ガス
によって置換できる密閉式タイプの装置が好ましい。混練り温度は、混合された
構成成分のすべてが熔融する温度であり、通常160～250℃とされ、好まし
くは180～240℃とされる。混練り時間は、混合された構成成分の種類、量
25 及び混練り装置の種類に依存するため一概に論じられないが、加圧ニーダー、バ
ンバリーミキサーなどの混練り装置を使用する場合には、通常、約3～10分程
度とされる。なお、混練り工程においては、各構成成分を一括して混練りしても

よく、また一部の構成成分を混練りした後、残部の構成成分を添加して混練りを継続する多段分割混練り法を採用することもできる。

- 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、移送や輸送の点からペレット性状であることが好ましい。熱可塑性樹脂組成物のペレット化の方法としては、既知の技術を例示することができるが、たとえば、(i) 熱可塑性樹脂と (i i) オレフィン系共重合体を均一に熔融混合し押出機にて押出した後、ホットカットやストランドカットすることで、球状、円柱状、レンズ状のペレットが得られる。この場合、カットは水中、空气中などの気流中いずれで実施してもよい。また、ストランド外層と内層を別のポリマーで構成することができる装置を持った装置を使用すれば、外層に (i) 熱可塑性樹脂、内層に (i i) オレフィン系共重合体を配する二重構造のストランドをカットが可能となり、互着性の低いペレットを供給できる点で効果的である。また、(i) 熱可塑性樹脂と (i i) オレフィン系共重合体を均一に熔融混合した後、ロール等でシート状に成形しシートペレタイス機を使用することで、立方体状のペレットが得られる。大きさとしては、ペレットの最長部分の長さが 3 cm 以下が好ましい。これを超える大きさのペレットの場合、計量誤差が大きくなる場合がある。

- 本発明の熱可塑性樹脂組成物からなるペレットは、その表面に、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、シリカ、タルク、ステアリン酸及びポリオレフィンパウダーのうちの一種類又は二種類以上が打粉さえているものであることが、ペレットの互着によるブリッジ現象の抑制の観点から好ましい場合がある。打粉量はペレットのサイズや形状に応じて必要量添加すればよいが、通常熱可塑性樹脂組成物ペレットに対して、0.05～3重量部添加することが好ましい。添加量が少なすぎると、互着を抑える効果が低く、多すぎると、物性低下及び製造コスト上昇の原因となる。

- 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、押出成形、異型押出成形、多色押出成形、被覆（芯入）押出成形、射出成形、圧縮成形、発泡成形、中空成形、粉末成形、カレンダー成形、練加工、インフレーション等の公知の方法によって、パイプ、継

手等の各種成形体や、フィルム、シート、ホース、チューブ等に一次加工される。たとえば、粉末成形法の例としてはスラッシュ成形法、流動浸せき法、静電塗装法、粉末溶射法、粉末回転成形法等があげられる。また、本発明の熱可塑性樹脂組成物からなる成形品は、塗装、蒸着等の公知の表面処理を施すことができる。

5 。また、上記の一次加工品は、更に曲げ、切断、裁断、切削、打抜、絞り、彫刻、プレス加工、ホットスタンピング、高周波加工、超音波加工、ラミネート、縫製／巻縫／手編、真空成形、圧空成形、接着、溶接、植毛、ライニング加工、スリット加工、印刷等を経て製品化することができる。

本発明の基材フィルム又はシートは無色透明であってもよいが、上記原材料を着色し、又は印刷を施すなどして、種々の用途に供することができる。

10

本発明の基材シート又はフィルムの製法は特に限定されないが、例えば各成分をドライブレンド又は、通常の混練装置、たとえばラバーミル、ブラベンダーミキサー、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、ルーダー、二軸押出機等を用いて混練した後、インフレーション法やT型ダイスによる押し出し法、1軸延伸法、

15 2軸延伸法、カレンダーロール等によって、単層、積層フィルム、シートとして調製することもできる。得られるフィルムの厚さは特に限定されないが、好ましくは0.02～2mm、さらに好ましくは0.03～0.2mm程度が好ましい。

また、本発明の基材フィルム又はシートは、その少なくとも一つの面に粘着剤層を設けてなる粘着シート又はフィルムを提供することができる。この粘着剤は特に限定されず、例えば天然ゴム、エチレン- α -オレフィン共重合体、アタクチックポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリビニルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリウレタン、スチレン系ブロック共重合体、

20 ポリイソブチレン・ブチルゴム系、ポリイソブレン系等のゴム系粘着剤、アクリル系モノマーを重合させたグラフト重合体や、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレートを主モノマーとした共重合体等のアクリル系粘着剤、シリ

コーン系粘着剤等、これらの溶剤型、無溶剤型、エマルジョン型、水溶性型等の粘着剤が使用できる。粘着剤の厚さは通常0.001～0.2mm程度が好ましい。また、軟化剤、光安定剤（紫外線吸収剤、消光剤など）、酸化防止剤、防錆剤、着色剤、充填剤、老化防止剤、架橋剤などを添加することができる。粘着剤は塗工機で基材上にコーティングして粘着剤層を形成することができ、昨今の環境問題・作業環境等の観点からは、フィルム、シート基材上に粘着剤層をホットメルト塗工して作製することが好ましい。また、基材と粘着剤層をインフレーションフィルム製造装置やTダイフィルム製造装置などを用いて共押出法、押出コーティング法（押出ラミネート法ともいう。）などの技術を採用することができる。

更に、粘着シート又はフィルムを、特に巻き物として使用する場合には、引き出し性すなわち自己剥離性という観点からは、粘着シート又はフィルム自身の他背面との親和性を低下させることが好ましく、この為、粘着シート又はフィルムの基材の粘着剤層が設けられている反対の面に剥離剤を塗膜したり、または剥離紙を挟むことも可能である。

実施例

以下の実施例により本発明を更に具体的に説明するが、これらは例示のためのものであり、本発明を限定するものではない。

〔1〕オレフィン系共重合体の合成

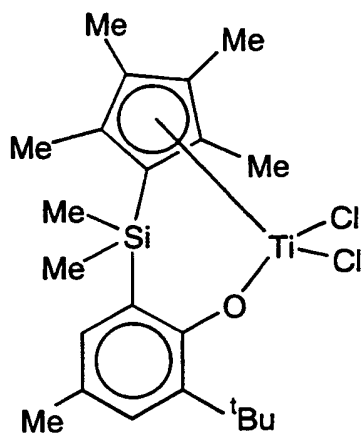
実施例 1

拌羽根を備えた100LのSUS製重合器を用いて連続的にエチレン、プロピレン、1-ブテン、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）の共重合を行った。すなわち、重合器下部から重合溶媒としてヘキサンを83L/時間、エチレン2.0Kg/時間、プロピレン8.3Kg/時間、1-ブテン12.7Kg/時間、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）6.3Kg/時間の速度で連続的に供給する。一方、重合器上部から重合器中の重合液が100Lとなるよう

に連続的に重合液を抜き出す。触媒としてジメチルシリル（テトラメチルシクロ
 ペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタ
 ニウムジクロライド、トリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）
 ボレート、トリイソブチルアルミニウム（以後TIBAと略記）をそれぞれ0
 5 . 0 9 2 g/時間、2 . 7 5 5 g/時間、5 . 2 5 1 g/時間の速度で重合器下
 部から重合器中に連続的に供給した。また、分子量調節を水素により行った。共
 重合反応は、重合器外部に取り付けられたジャケットに冷却水を循環させること
 で50℃で行った。重合器から抜き出した重合液に少量のエタノールを添加して
 重合反応を停止させ、脱モノマー、水洗浄後、大量の水中でスチームにより溶媒
 10 を除去して共重合体を取り出し、80℃で昼夜減圧乾燥した。以上の操作により
 、エチレン-プロピレン-1-ブテン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合
 が2 . 3 9 Kg/時間の速度で行われた。

比較例 1、2

15 実施例 1 において、表 1 に示すようなモノマー添加量及び触媒添加量に変化
 させた以外は、基本的に同様の方法で共重合体を得た。詳細な結果は、表 1 にま
 とめる。



ジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル
 -5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド

[2] オレフィン系共重合体の分析

(1) IR測定

実施例1、比較例1、2で得られた共重合体をIRで分析したところ、 720 cm^{-1} にエチレンのメチレン横ゆれ振動、 1154 cm^{-1} にプロピレンのメチル分岐由来のメチル基横ゆれ振動、 770 cm^{-1} に1-ブテンのエチル分岐由来のメチル基横ゆれ振動が観察され、各モノマー成分が共重合していることが確認された。

(2) 極限粘度 $[\eta]$

135℃テトラリン中でウベローデ粘度計を用いて行った。サンプルは300mgを100mlテトラリンに溶解し、 3 mg/ml の溶液を調整した。更に当該溶液を1/2、1/3、1/5に希釈し、それぞれを135℃(±0.1℃)の恒温油槽中で測定した。それぞれの濃度で3回繰り返し測定し、得られた値を平均して用いた。

(3) 分子量分布測定

分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法(Waters社製、150C/GPC装置)により行った。溶出温度は140℃、使用カラムは昭和電工社製Sodex Packed Column A-80M、分子量標準物質はポリスチレン(東ソー社製、分子量68-8,400,000)を用いた。得られたポリスチレン換算重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)、更にこの比(M_w/M_n)を分子量分布とする。測定サンプルは約5mgの重合体を5mlのo-ジクロロベンゼンに溶解、約 1 mg/ml の濃度とする。得られたサンプル溶液の400 μl をインジェクションした。溶出溶媒流速は1.0ml/minとし、屈折率検出器にて検出した。

(4) 示差走査熱量計(DSC)測定

示差走査熱量計(セイコー電子工業社製DSC220C)を用いて、昇温及び恒温過程のいずれも10℃/分の速度で測定を行った。

(5) 5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)含量の測定

オレフィン系共重合体を熱プレスして厚み 0.5 mm のフィルム状に成形し、ついで赤外分光計を用いて、5-エチリデン-2-ノルボルネン由来の（波数 1650 cm^{-1} ）ピーク透過度を求め、オレフィン系共重合体中の 5-エチリデン-2-ノルボルネン含量を算出した。

5 [3] 熱可塑性樹脂組成物の評価

表 2～5 に示す配合を、ブラベンダー社製プラスチックコーダー PLV151 型を用いて、温度 200°C 、スクリュウ回転数 10 rpm で 2 分間予備混練を行った後、 80 rpm で 10 分間混練を行った。該組成物を JIS K 6758 に準拠してプレス成形を行ない、シートを作成した。

10 実施例に記した熱可塑性樹脂組成物の諸特性は次の方法により測定した。

(1) 引張試験：JIS K 6251

試験片形状 ダンベル状 3 号型

引張速度 200 mm/min

試験片の数 3 個

15 引張切断伸び EB (%) は、イレギュラーな低伸び切断の結果を割愛する為に、測定結果の中央値の 80 % 以下の引張切断伸びを示す結果を割愛し、残りの測定結果を相加平均して求められる数値を用いた。

(2) ヘーズ：JIS K 7105 1mm 厚プレスシートについて測定を行った。

20 (3) 耐熱試験：試験温度 110°C 、試験時間 100 時間とした以外は、JIS K 6301 「6. 老化試験」の空気加熱老化試験 (6. 3) に準拠して実施した。試験片は試験機槽中に吊るして加熱し、この時、吊るされた試験片は、互いに接触しあったり、試験機槽内の壁のどの部分にも触れたりしないようにした。

(4) 硬度：ASTM D 2240

25 (5) 表面性状安定性：(3) 耐熱試験前後のサンプルの表面にべたつきやくもりが発生状態を判定した。

1：べたつきやくもりがある：判定×

2 : くもりがある : 判定△

3 : べたつきやくもりが発生しない : 判定○

(6) 難白化性 : 1 mm厚の成形体を 1 cm×5 cmに切断し、180°に折り曲げたときの白化の程度を目視によって観察し判定した。

5 1 : 白化する : 判定×

2 : 白化が認められない : 判定○

[4] 計算

本発明のオレフィン系共重合体とポリプロピレン系樹脂をブレンドして得られた実施例 2～7 の熱可塑性樹脂組成物及び、実施例 8 に示すポリプロピレン樹脂
10 の引張切断時伸びEB (%)と樹脂組成物中のオレフィン系共重合体の重量分率(Pa)の関係を曲線回帰したところ、下記の5次回帰式が得られた。寄与率(R²)は0.9997であった。

$$EB = 82108 \times Pa^5 - 128621 \times Pa^4 + 78018 \times Pa^3 - 23605 \times Pa^2 + 3754.3 \times Pa + 539.94 \quad \cdots \text{(式5)}$$

15 (式5)をPa=0.20～0.60の領域及び、Pa=0.30～0.50の領域で最少二乗法を用いて直線回帰して重相関係数R[2/6]及びR[3/5]、勾配S[2/6]及び勾配S[3/5]を求めた。なお、直線回帰には、Paとして、Pa=0.20～0.60の場合は0.20と0.60を含む0.01刻みの数値を(e q 5)に代入して得られた41ポイントの関係をうい、Pa
20 =0.30～0.50の場合は0.30と0.50を含む0.01刻みの数値を(式5)に代入して得られた21ポイントの関係をういた。

重相関係数R[2/6]及びR[3/5]は以下の値となり、(式1)の関係を充足した。

$$R[2/6] = 0.4804$$

25 $R[3/5] = 0.8993$

$$R[3/5] - R[2/6] = 0.4189$$

$$R[3/5] - R[2/6] \geq 0.15 \quad \cdots \text{(式1)}$$

勾配 $S [2/6]$ 及び $S [3/5]$ は以下の値となり、(式2)、(式3)の関係を充足した。

$$S [2/6] = 54.29$$

$$S [2/6] \geq -800 \quad \dots \text{(式2)}$$

$$5 \quad S [2/6] = -70.32$$

$$S [3/5] - S [2/6] = -124.61$$

$$S [3/5] - S [2/6] \leq -50 \quad \dots \text{(式3)}$$

同様の計算方法で、比較例1及び、比較例2のオレフィン系共重合体とポリプロピレン系樹脂をブレンドして得られた比較例3～8及び比較例9～14の熱可塑性樹脂組成物及び、実施例8に示すポリプロピレン樹脂の引張切断時伸びEB(%)と樹脂組成物中のオレフィン系共重合体の重量分率(Pa)の関係から各パラメーター値を算出した(表6)。

結果から次のことがわかる。本発明のオレフィン系共重合体を用いて得られた熱可塑性樹脂組成物は、硬度が低く、折れ白化性が認められず、透明性の高い材料であり、かつ耐熱試験後に表面性状の悪化が認められない材料であることが確認された。

表 1

		実施例 1	比較例 1	比較例 2
		Run-1	Run-2	Run-3
重合温度	℃	50	55	50
エチレン	Kg/h	2.0	2.0	5.0
プロピレン	Kg/h	8.3	8.3	8.3
1-ブテン	Kg/h	12.7	12.7	12.7
* 1 ENB	Kg/h	6.3	0	0
* 2 (f)	g/h	5.251	1.584	1.584
* 3 (g)	g/h	2.755	0.276	0.276
* 4 (h)	g/h	0.092	0.018	0.018
ENB 含量	ヨウ素価	28	0	0
結晶融点	℃	なし	なし	なし
結晶融解熱量	mj/mg	なし	なし	なし
結晶化温度	℃	なし	なし	なし
結晶化熱量	mj/mg	なし	なし	なし
極限粘度 [η]	dl/g	1.0	1.0	1.0
GPC Mw/Mn		2.2	2.2	2.2
引張(JIS K 6251) 切断時強さ	MPa	0.02	0.12	0.08

* 1 ENB : 5-エチリデン-2-ノルボルネン

* 2 (f) : トリイソブチルアルミニウム

5 * 3 (g) : トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレー
ト

* 4 (h) : ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-t e

rt-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド

表 2

		実施例			
		2	3	4	5
Run-1	wt%	20	30	40	50
PP-1	wt%	80	70	60	50
Pa		0.20	0.30	0.40	0.50
引張 (JIS K 6251)					
切断時伸び (EB)	%	790	810	800	800
表面性状安定性					
耐熱試験前		-	-	-	○
耐熱試験後		-	-	-	○
ヘーズ (1 mm厚)	%	-	-	-	30.7
硬度 (ショアーD)		-	-	-	42.7
難白化性		-	-	-	○

PP-1 : 230℃、2.16 kg 荷重のMIが0.88 (g/10min) であり、エチレンを4.9重量%含み、20℃キシレン可溶成分が5.2%である

5 プロピレン-エチレンランダム共重合体樹脂

表 3

		実施例		
		6	7	8
Run-1	wt%	60	70	0
PP-1	wt%	40	30	100
Pa		0.60	0.70	0.00
引張 (JIS K 6251)				
切断時伸び (EB)	%	860	1280	540
表面性状安定性				
耐熱試験前		-	○	○
耐熱試験後		-	○	○
ヘーズ (1 mm厚)	%	-	35.7	56.9
硬度 (ショアーD)		-	20.7	63.1
難白化性		-	○	×

PP-1 : 230℃、2.16 kg 荷重のMIが0.88 (g/10min) であり、エチレンを4.9重量%含み、20℃キシレン可溶成分が5.2%である

5 プロピレン-エチレンランダム共重合体樹脂

表 4

		比較例					
		3	4	5	6	7	8
Run-2	wt%	20	30	40	50	60	70
PP-1	wt%	80	70	60	50	40	30
Pa		0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70
引張 (JIS K 6251)							
切断時伸び (EB)	%	880	840	890	880	930	1610
表面性状安定性							
耐熱試験前		-	-	-	-	-	○
耐熱試験後		-	-	-	-	-	×
ヘーズ (1 mm厚)	%	-	-	-	-	-	20.9
硬度 (ショアーD)		-	-	-	-	-	22.0
難白化性		-	-	-	-	-	○

- 5 PP-1 : 230℃、2.16 kg 荷重のMIが0.88 (g/10min) であり、エチレンを4.9重量%含み、20℃キシレン可溶成分が5.2%である
プロピレン-エチレンランダム共重合体樹脂

5

表 5

		比較例					
		9	10	11	12	13	14
Run-3	wt%	20	30	40	50	60	70
PP-1	wt%	80	70	60	50	40	30
Pa		0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70
引張 (JIS K 6251)							
切断時伸び (EB)	%	780	760	640	560	430	370
表面性状安定性							
耐熱試験前		-	-	-	-	-	○
耐熱試験後		-	-	-	-	-	○
ヘーズ (1mm厚)	%	-	-	-	-	-	90.3
硬度 (ショアーD)		-	-	-	-	-	16.3
難白化性		-	-	-	-	-	×

PP-1: 230℃、2.16kg荷重のMIが0.88 (g/10min) であり、エチレンを4.9重量%含み、20℃キシレン可溶成分が5.2%である
プロピレン-エチレンランダム共重合体樹脂

10

5

表 6

	Run-1 + PP	Run-2 + PP	Run-3 + PP
R[2/6]	0.4804	0.7897	0.9893
R[3/5]	0.8993	0.9140	0.9979
R[3/5]-R[2-6]	0.4189	0.1243	0.0086
	(○)	(×)	(×)
S[2/6]	54.29	133.83	-939.91
	(○)	(○)	(×)

- 10 以上説明したとおり、本発明により、柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性、引張伸び特性に優れ、柔軟性、耐熱性、耐候性のバランス、及び表面性状安定性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することができた。

産業上の利用可能性

- 15 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、その優れた特徴を利用して、車両部品、電気・電子機器部品、電線、建築材料、農・水産・園芸用品、化学産業用品、土木資材、産業・工業資材、家具、文房具、日用・雑貨用品、衣服、容器・包装用品、玩具、レジャー用品、医療用品等の用途に用いることができる。車両部品としては、たとえば、インパネ、ドア、ピラー、エアバッグカバー等の自動車内装表

- 皮、オーバーフェンダー、クラウディングパネル、ルーフレール、サイドモール等の自動車外装部品、自転車部品等があげられる。電気・電子機器部品としては、たとえば、電気・機部品、電子部品、弱電部品、家電部材、冷蔵庫用品、照明器具、電気用各種カバー等があげられる。電線としては、プラスチックケーブル
- 5、絶縁電線、電線保護材等があげられる。建築材料としては、たとえば、リブ、巾木、パネル、ターポリン等の壁・天井材用途、波板、樋、屋根下地材等の屋根材用途、敷居材、タイル等の床部材用途、目地、目地棒、防水シート等の防水用途、ダクト、ケーブルダクト、プレハブ部材、浄化槽等の設備・装置部品用途、建築用エッジ、建築用ガasket、カーペット抑え、アングル、ルーバー等の構造・造作材用途、ジョイナー、養生シート等の工業資材用途があげられる。農・水産・園芸用品としては、たとえば、農業用ハウス用途等があげられる。産業・工業用資材としては、たとえば、機械カバー、機械部品、パッキング、ガasket、フランジ、レザー帆布、ボルト、ナット、バルブ、金属保護用フィルム等があげられる。家具としては、たとえば、キャビネット、スツール、ソファ、マット、カーテン、テーブルクロス等があげられる。文房具としては、カードケース、筆記具ケース、アクセサリ、キーケース、キャッシュカードケース、ステッカー、ラベル、ブックカバー、ノートカバー、バインダー、手帳、表紙、ファイル、カード、定期類、下敷き、ホルダー、マガジントレー、アルバム、テンプレート、筆記具軸等があげられる。日用・雑貨用品としては、たとえば、風呂蓋
- 15、すのこ、バケツ、洋服カバー、布団ケース、洋傘、傘カバー、すだれ、裁縫用具、棚板、棚受け、額縁、エプロン、トレー、テープ、紐、ベルト類、鞆、等があげられる。衣服としては、レインコート、合羽、雨具シート、子供レザーコート、靴、シューズカバー、履き物、手袋、スキーウェア、帽子、帽子用副資材等があげられる。容器・包装用品としては、たとえば、食品容器、衣料包装品、梱包・包装資材、化粧品瓶、化粧品容器、薬品瓶、食品瓶、理化学瓶、洗剤瓶、コンテナ、キャップ、フードパック、積層フィルム、工業用シュリンクフィルム、業務用ラップフィルム等があげられる。医療用品としては、たとえば、輸液バツ
- 25

ク、連続携行式腹膜透析バック、血液バック等があげられる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、その柔軟性、耐熱性、耐候性のバランス、及び表面性状安定性、透明性、耐応力白化性に優れた特徴を利用して、基材シート又はフィルム、及び該基材シート又はフィルムを必須として構成される粘着シート又はフィルムに利用できる。詳しくは、ステンレスやアルミ板、化粧合板、鋼板、樹脂板、ガラス、建築資材、並びに家電製品、精密機械、自動車等の保管や輸送時の傷付きや汚れの防止、曲げ加工やプレス加工の二次加工工程時における傷付き防止を目的とした表面保護フィルム、及び包装梱包時の固定や結束用のテープ等を構成するのに好適に使用可能な基材シート又はフィルム、更には該基材シート又はフィルムと、粘着剤層から構成される粘着シート又はフィルム等として使用できる。

請求の範囲

1. (1) J I S K 6 2 5 1 に準拠して測定した引張切断時強さが 2. 0 M P a 以下であり、かつ
- 5 (2) 2 0 ℃キシレン可溶成分が 2 0 w t % 以下のポリプロピレン系樹脂とブレンドした場合に、得られる樹脂組成物の引張切断時伸び E B (%) が、下記関係式 (式 1) 、 (式 2) を充足する、オレフィン系共重合体。

$$R [3 / 5] - R [2 / 6] \geq 0. 1 5 \quad \cdots (式 1)$$

$$S [2 / 6] \geq - 8 0 0 \quad \cdots (式 2)$$
- 10 (R [3 / 5] 、 R [2 / 6] は、樹脂組成物の引張切断時伸び E B (%) (J I S K 6 2 5 1 に準拠) を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率 P a を横軸にプロットして得られる曲線の 5 次重回帰により求められる重回帰式の P a = 0. 3 0 ~ 0. 5 0 、 P a = 0. 2 0 ~ 0. 6 0 (P a は樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率を示す)
- 15 の区間領域の重回帰曲線を最少 2 乗法により近似して得られる一次直線の重相関係数を示す。 S [2 / 6] は、 P a = 0. 2 0 ~ 0. 6 0 の区間領域において、上記の重回帰曲線を最少 2 乗法により近似して得られる一次直線 (式) の勾配を示す。なお、上記の重回帰式は、少なくとも、 P a = 0. 0 0 、 0. 2 0 、 0. 3 0 、 0. 4 0 、 0. 5 0 、 0. 6 0 、 0. 7 0 の 7 点におけるデータを含むこ
- 20 とを必須とし、更にそれ以上の場合には、全 P a 値が、相互に 0. 1 0 以下の一定の間隔であることを必須とする。)
 2. (i) 熱可塑性樹脂 1 ~ 9 9 重量 % 及び (i i) 請求項 1 記載のオレフィン系共重合体 9 9 ~ 1 重量 % からなる熱可塑性樹脂組成物。
 3. 下記 (A) 、 (B) を必須の構成成分とする熱可塑性樹脂組成物。
- 25 (A) 請求項 2 記載の熱可塑性樹脂組成物
 (B) ロジン系樹脂、ポリテルペン系樹脂、合成石油樹脂、クマロン系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂、スチレン系樹脂及びイソプレン系樹脂から選

ばれる 1 種類以上の樹脂

4. 請求項 2 又は 3 記載の熱可塑性樹脂組成物を必須成分として構成されるペレット。

5. 請求項 2 又は 3 記載の熱可塑性樹脂組成物を必須成分として押出成形、異型押出成形、多色押出成形、被覆（芯入）押出成形、射出成形、圧縮成形、発泡成形、中空成形、粉末成形、カレンダー成形、練加工、インフレーション成形から選ばれる何れかの成形方法で成形された成形体。

6. 請求項 2 又は 3 記載の熱可塑性樹脂組成物を含有するからなるシート又はフィルム。

10 7. 請求項 2 又は 3 記載の熱可塑性樹脂組成物を含有する層を少なくとも 1 層含む積層体。

8. 請求項 2 又は 3 記載の熱可塑性樹脂組成物を含有する基材シート又はフィルム。

15 9. 請求項 8 記載の基材シート又はフィルムの少なくとも一つの面に粘着剤層を設けてなる粘着シート又はフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04803

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F210/00, C08L23/00, C08L101/00, C08J5/18, C09J7/02, B32B27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F210/00, C08L23/00, C08L101/00, C08J5/18, C09J7/02, B32B27/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO, 97/45466, A1 (Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.), 04 December, 1997 (04.12.97), entire specification & JP, 11-5818, A & EP, 842957, A1 & CN, 1198169, A & AU, 9729762, A & KR, 99035898, A	1-9
A	JP, 8-183813, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 16 July, 1996 (16.07.96), entire specification (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 October, 2000 (05.10.00)Date of mailing of the international search report
17 October, 2000 (17.10.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F210/00, C08L23/00, C08L101/00, C08J5/18, C09J7/02, B32B27/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F210/00, C08L23/00, C08L101/00, C08J5/18, C09J7/02, B32B27/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO, 97/45466, A1 (三井石油化学工業株式会社) 4. 12月. 1997 (04. 12. 97), 全明細書 & JP, 11-5818, A & EP, 842957, A1 & CN, 1198169, A & AU, 9729762, A & KR, 99035898, A	1-9
A	JP, 8-183813, A (三菱化学株式会社) 16. 7月. 1996 (16. 07. 96), 全明細書 (ファミリーなし)	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 10. 00

国際調査報告の発送日

17. 10. 00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

印

4 J

9362

電話番号 03-3581-1101 内線 6832





P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
〔P C T 1 8 条、P C T 規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 5 5 8 0 7 0	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 0 0 / 0 4 8 0 3	国際出願日 (日.月.年) 17.07.00	優先日 (日.月.年) 21.07.99
出願人 (氏名又は名称) 住友化学工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

(1) JIS K 6251に準拠して測定した引張切断時強さが2.0 MPa以下であり、

かつ、

(2) 20℃キシレン可溶成分が20 wt%以下のポリプロピレン系樹脂とブレンドした場合に、得られる樹脂組成物のJIS K 6251に準拠して測定した引張切断時伸びEB (%) が、下記(式1)、(式2)を充足する、

$$R[3/5] - R[2/6] \geq 0.15 \dots (式1)$$

$$S[2/6] \geq -800 \dots (式2)$$

(式中、 $R[3/5]$ 、 $R[2/6]$ は、EB (%)を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率Paを横軸にプロットして得られる曲線において近似により得られる重相関係数であり、 $S[2/6]$ は、該曲線において近似により得られる勾配である。)

オレフィン系共重合体、該オレフィン系共重合体からなる熱可塑性樹脂組成物、および該熱可塑性樹脂組成物を含有する基材シート又はフィルム。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08F210/00, C08L23/00, C08L101/00, C08J5/18, C09J7/02, B32B27/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08F210/00, C08L23/00, C08L101/00, C08J5/18, C09J7/02, B32B27/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO, 97/45466, A1 (三井石油化学工業株式会社) 4. 12月. 1997 (04. 12. 97), 全明細書 & JP, 11-5818, A & EP, 842957, A1 & CN, 1198169, A & AU, 9729762, A & KR, 99035898, A	1-9
A	JP, 8-183813, A (三菱化学株式会社) 16. 7月. 1996 (16. 07. 96), 全明細書 (ファミリーなし)	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 10. 00

国際調査報告の発送日

17 1000

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

電話番号 03-3581-1101 内線 6832

4 J

9362

印



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08F 210/18, C08L 23/16, C08F 4/68</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/45466</p> <p>(43) 国際公開日 1997年12月4日 (04.12.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01815</p> <p>(22) 国際出願日 1997年5月28日 (28.05.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/133409 1996年5月28日 (28.05.96) JP 特願平8/270160 1996年10月11日 (11.10.96) JP 特願平9/106360 1997年4月23日 (23.04.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井石油化学工業株式会社 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 白田 孝 (HAKUTA, Takashi) [JP/JP] 細野 三樹男 (HOSOYA, Mikio) [JP/JP] 東條 哲夫 (TOJO, Tetsuo) [JP/JP] 川崎 雅昭 (KAWASAKI, Masaaki) [JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内 Chiba, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 鈴木郁男 (SUZUKI, Ikuo) 〒105 東京都港区愛宕一丁目6番7号 愛宕山弁護士ビル806号 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AU, CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: ETHYLENIC RANDOM COPOLYMER, PROCESS FOR PREPARING THE SAME, AND RUBBER COMPOSITION</p> <p>(54) 発明の名称 エチレン系ランダム共重合体、その製造法及びゴム組成物</p> <p>(57) Abstract A process for preparing an ethylene/α-olefin/norbornene nonconjugated polyene random copolymer, comprising preparing an ethylene random copolymer simultaneously meeting the following requirements (1) to (5): (1) the molar ratio of ethylene (a) to an α-olefin (b) having 3 to 20 carbon atoms ranges from 40:60 to 95:5; (2) a given amount of non conjugated polyene (c) has a norbornene skeleton; (3) the available network chain density ν is not less than $1.5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ after press cross-linking of the copolymer using a dicumyl peroxyde; (4) the ratio of the rate γ_1 of shear showing a shearing stress of 0.4×10^6 dyn/cm² as determined from the melt flow curve at 100 °C and the rate γ_2 of shear showing a shearing stress of 2.4×10^6 dyn/cm², that is, γ_2/γ_1 and the available network chain density ν has a relationship represented by the following general formula: $0.04 \times 10^{-19} \leq \text{Log}(\gamma_2/\gamma_1)/\nu \leq 0.20 \times 10^{-19}$; and (5) the intrinsic viscosity $[\eta]$ ranges from 0.5 to 10 dl/g as measured in decalin at 135 °C. The copolymer has excellent cross-linkability, can be cross-linked with a small amount of a peroxide or the like, and a cross-linked rubber composition prepared using this copolymer has excellent heat aging resistance, mechanical strength, weather resistance, and ozone resistance.</p>		

7
8

(57) 要約

本発明によるエチレン・ α -オレフィン・ノルボルネン系非共役ポリエンランダム共重合体の製造方法によれば、

① エチレン (a) と炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィン (b) とのモル比 (a) / (b) が 40 / 60 ~ 95 / 5 で、

② 一定量のノルボルネン骨格を有する非共役ポリエン (c) を含有し、

③ 共重合体に対しジクミルパーオキサイドでプレス架橋したときの有効網目鎖密度 ν が 1.5×10^{20} 個 / cm^3 以上で、

④ 100℃でのメルトフローカーブから求めたずり応力 $0.4 \times 10^6 \text{ dyn} / \text{cm}^2$ を示すときのずり速度 $\dot{\gamma}_1$ とずり応力 $2.4 \times 10^6 \text{ dyn} / \text{cm}^2$ を示すときのずり速度 $\dot{\gamma}_2$ の比 $\dot{\gamma}_2 / \dot{\gamma}_1$ と上記有効網目鎖密度 ν とが下記一般式、

$$0.04 \times 10^{-13} \leq \text{Log}(\dot{\gamma}_2 / \dot{\gamma}_1) / \nu \leq 0.20 \times 10^{-13}$$

の関係にあり、

且つ

⑤ 135℃でデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、
 $0.5 \sim 10 \text{ dl} / \text{g}$ の範囲にあって、

これらの上記要件①~⑤を同時に満足するエチレンランダム共重合体を得ることにより、本発明によるこの共重合体は、架橋性に優れ、少量の過酸化物等で有効に架橋が形成され、これを用いて得られる架橋ゴム組成物は、耐熱老化性、機械的強度、耐候性、耐オゾン性に極めて優れている。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	US	米国
CG	コンゴ	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KR	大韓民国	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LK	スリランカ	SE	スウェーデン		

明 細 書

エチレン系ランダム共重合体、その製造法及びゴム組成物

5

技 術 分 野

本発明は、新規構造のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体およびその製造法に関し、さらに詳しくは、加工性及び架橋性に優れ、機械的特性及び耐熱性に優れた成形品を与えるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体及びこのようなエチレンランダム共重合体の製造法に関する。本発明は更に、上記エチレンランダム共重合体を用いたゴム組成物にも関する。

15

背 景 技 術

従来より、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン三元共重合体（EPDM）などのエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体（以下単にエチレン系共重合ゴムともいう）は、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性などに優れており、自動車用材料、電線用材料、建築土木資材、工業用材料などとして広く用いられている。

このような用途に用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、近年、さらに

25

優れた耐熱老化性と高流動性（高速成形加工性）が求められるようになってきている。

高流動性（高速成形性）は、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン（ＥＮＢ）共重合ゴムやエチレン・プロピレン・１，４－ヘキサジエン共重合ゴムより
5 もエチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン（ＤＣＰＤ）共重合ゴムの方が優れることが知られている。

一方、優れた耐熱老化性を得る方法として、一般的に使用される加硫剤であるイオウの代わりに、有機過酸化物を用いて架橋すると耐熱老化性が大幅に向上することが知られている。
10

しかしながら、有機過酸化物の価格は一般にイオウよりも極めて高価であり、コストアップを抑える目的として有機過酸化物の使用量を抑えると、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン（ＥＮＢ）共重合ゴム、
15 エチレン・プロピレン・１，４－ヘキサジエン共重合ゴム、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン（ＤＣＰＤ）共重合ゴムのどれも架橋が甘くなり、機械的特性が損なわれてしまう。

そこで、有機過酸化物の使用量を削減しても優れた機械的特性を維持でき、耐熱老化性に優れ、しかも流動性（高速成形性）に優れたエチレン・ α －オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体、ゴム組成物およびこの
20 ような製造方法の出現が望まれている。

25 本発明者は、上記のような従来技術に鑑みて、エチレ

ン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体
および製造方法について鋭意研究した結果、全く新規な
構造のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンラン
ダム共重合体を製造することに成功した。

5 本発明は、従来の製造方法では得ることの出来なかつ
た新規な構造を有し、流動性、過酸化物架橋性、耐熱老
化性に優れ、機械的特性に優れたエチレン・ α -オレフ
ィン・非共役ポリエンランダム共重合体およびその製造
法を提供することを目的としている。

10 本発明はまた、架橋物表面の粘着性が低く、且つ内部
に異常発泡を有さず、しかも耐熱老化性、耐へたり性に
優れた架橋物を得ることができるエチレンランダム共重
合体ゴム組成物、特に熱空気架橋用ゴム組成物を提供す
るにある。

15

発 明 の 開 示

本発明によれば、以下の要件①乃至⑤を同時に満足す
るエチレン(a)と炭素原子数3～20の α -オレフィ
ン(b)とノルボルネン骨格を有する非共役ポリエン
20 (c)とから誘導されることを特徴とする非結晶性ない
し低結晶性のエチレンランダム共重合体：

① エチレン(a)と α -オレフィン(b)とのモル比
[(a)/(b)]が40/60～95/5の範囲にあ
り、

25 ② 非共役ポリエン(c)の含量が共重合体としてのヨウ

素価で 0.5 ~ 50 (g / 100 g) の範囲にあり、

③ 共重合体 100 g に対しジクミルパーオキサイド 0.01 mol を用いて 170 °C × 10 分間プレス架橋したときの有効網目鎖密度 ν が 1.5×10^{20} 個 / cm^3 以上であり、

④ 100 °C でのメルトフローカーブから求めたずり応力 $0.4 \times 10^6 \text{ dyn} / \text{cm}^2$ を示すときのずり速度 γ_1 とずり応力 $2.4 \times 10^6 \text{ dyn} / \text{cm}^2$ を示すときのずり速度 γ_2 の比 γ_2 / γ_1 と上記有効網目鎖密度 ν とが一般式 [I]

$$0.04 \leq \log (\gamma_2 / \gamma_1) / \nu \leq 0.20 \quad [I]$$

で表される関係にあり、

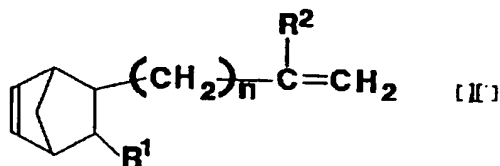
且つ

⑤ 135 °C デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、0.5 ~ 10 dl / g の範囲内にあること：が提供される。

本発明のエチレンランダム共重合体においては、

⑥ 非共役ポリエン (c) が下記式 [II]

【化 3】



25

式中、 n は 0 ~ 10 の整数であり、 R^1 は水素ま

たは炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基であり、 R^2 は水素原子または炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基である、

及び／または下記式〔Ⅲ〕

5 【化 4】

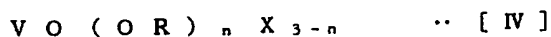


10 式中、 R^3 は水素または炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基である、

で表されるノルボルネン化合物であることが好ましい。

本発明によればまた、エチレン（a）、炭素数 3 ～ 20 の α -オレフィン（b）及びノルボルネン骨格有する非共役ポリエン（c）の共重合を、

15 下記式〔Ⅳ〕



式中、R は炭化水素基、X はハロゲン、 $0 \leq n \leq 3$ 、

で表される可溶性バナジウム化合物及び下記式〔Ⅴ〕



式中、 R^1 は炭化水素基、 X^1 はハロゲン、 $0 < m < 3$ 、

で表される有機アルミニウム化合物から成る触媒を用い、重合温度 30 ～ 60℃、重合圧力 4 ～ 12 kgf/cm

25 ²、エチレンと非共役ポリエンとの供給量（モル比）を

0.01 ≤ 非共役ポリエン / エチレン ≤ 0.2
の範囲で行うことを特徴とするエチレン系ランダム共重合体の製造法が提供される。

本発明では、上記有機アルミニウム化合物は、

5 $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl} / \text{Al}(\text{Et})_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$
のモル比が 1 / 5 乃至 10 / 1、特に 1 / 2 乃至 8 / 1
であることが好ましい (Et はエチル基である)。

本発明によれば更に、上記の非結晶性ないし低結晶性のエチレンランダム共重合体 (A) 100 重量部と、有機過酸化物 (B) 0.05 乃至 10 重量部とを含有して
10 成るゴム組成物、特に熱空気架橋用ゴム組成物が提供される。

発明を実施するための最良の形態

15 本発明のエチレンランダム共重合体は、エチレン (a) と炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィン (b) とノルボルネン骨格を有する非共役ポリエン (c) とから誘導されるが、前記要件①乃至⑤の全てを同時に満足することが特徴である。

20 前記要件①は、共重合体中のエチレン (a) / α -オレフィン (b) の組成比を規定するものであり、この組成比が前記範囲内にあれば、加工性、ゴムの特性、耐候性等を満足すべきレベルに維持することができる。

前記要件②は、非共役ポリエン (c) に由来する共重
25 合体中の不飽和結合の含有量をヨウ素価で規定するもの

前記範囲よりも小さいと、伸びが
 び率が增大するなど好ましくな
 る)。また、大きすぎると、耐
 またコスト的にも不利になるの

体の過酸化物架橋のし易さ乃至
 一定の架橋条件での有効網目鎖
 する)として示すものであって、
 個/cm³よりも小さいと、伸
 久変形率が增大するなど好まし
 7乃至9参照)。

動におけるずり速度のずり応力
 スを示すものである。溶融粘
 ずり応力を σ としたとき、 η =
 合体のずり応力とずり速度との
 トフローカーブでは、ずり応力
 り速度の増大の程度は著しく大
 項の内、分子のずり速度比 η_2
 合体の溶融流動時に、ずり速度
 ければ大きな値となり、小さけ
 である。一方、分母の ν は前記
 鎖密度を表すものであって、上
 式(1)の範囲にあることが、
 的特性を優れたレベルに維持し
 れたレベルに維持する上で重要

である。即ち、この比が 0.04 を下回ると、加工性が低下する傾向があり、一方 0.2 を上回ると、強度低下したり、永久歪みが増大したり、耐熱老化性が低下する傾向がある。

- 5 前記要件⑤は、共重合体の分子量を規定するものであり、極限粘度 $[\eta]$ が前記範囲よりも低いと、機械的特性などの物性が低下し、また前記範囲よりも高いと、加工性等が低下する傾向がある。

- 前記要件⑥は、本発明の共重合体に用いる非共役ポリ
10 エンを前記式〔Ⅱ〕及び〔Ⅲ〕の化学構造のノルボルネン化合物に特定するものである。環状の非共役ポリエンとしては、ノルボルネン骨格を有するものや、ジシクロペンタジエン骨格を有するものなど、各種のものが知られているが、5-エチリデン-2-ノルボルネン（E-N
15 B）やジシクロペンタジエン（DCPD）を用いたのでは、たとえ共重合体のヨウ素価が本発明の範囲内にあっても、有効網目鎖密度（ ρ ）が前記要件③で規定した範囲にある共重合体を得ることが困難であり、このような共重合体は、永久歪みが大きく、耐熱老化性に著しく劣
20 っている（後述する比較例 1 乃至 5 参照）。

- これに対して、5-メチレン-2-ノルボルネン（MND）や 5-ビニル-2-ノルボルネン（VND）を用いると、過酸化物架橋したとき、有効網目鎖密度が 2×10^{20} 個/cm³ のゴムを製造することができ、この
25 ムは永久歪みが小さく、耐熱老化性にも顕著に優れている。

る（後述する実施例 1 乃至 7 参照）。このことは、ヨウ素価が同じ、即ち共重合体中の不飽和結合の含有量が同じであっても、前記式〔Ⅱ〕及び〔Ⅲ〕の化学構造のノルボルネン化合物から誘導された共重合体では、過酸化
5 物による架橋速度が大きいためである。

この理由としては、次のことが考えられる。即ち、非共役ポリエンを共重合させると、1 個のエチレン系不飽和が共重合に関与し、残りのエチレン系不飽和が共重合体鎖中に残留するが、環状の非共役ポリエンの場合、残留するエチレン系不飽和結合が環内にある場合と環の外
10 にある場合とがある。環の外にあるエチレン系不飽和結合は、環内にあるエチレン系不飽和結合に比して自由度が大きく、反応性に富んでいると考えられる。前記式〔Ⅱ〕及び〔Ⅲ〕の化学構造のノルボルネン化合物を用い、本発明の重合手段で製造される共重合体では、環の外にあるエチレン系不飽和結合の割合が高く、これが前述した利点をもたらすものと認められる。

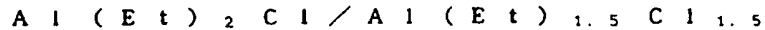
本発明の共重合体は、エチレン（a）、炭素数 3 ～ 20 の α -オレフィン（b）及びノルボルネン骨格有する非共役ポリエン（c）を前述した量比で共重合させることにより製造されるが、この際、前記式〔Ⅳ〕の可溶性バナジウム化合物及び前記式〔Ⅴ〕の有機アルミニウム化合物から成る触媒を用いること、重合温度を 30 ～ 60℃とし、且つ重合圧力を 4 ～ 12 kgf/cm² とすること、及びエチレンと非共役ポリエンとの供給量（モ
25

ル比) を

$$0.01 \leq \text{非共役ポリエン} / \text{エチレン} \leq 0.2$$

の範囲とすることにより、前記要件①乃至⑤を同時に満足する共重合体を製造することができる。

5 本発明では、上記有機アルミニウム化合物は、



のモル比が 1 / 5 乃至 10 / 1、特に 1 / 2 乃至 8 / 1 であることが好ましい。また、可溶性バナジウム化合物は VOCl_3 であることが好ましい。これらの条件を満足すると、キシレン不溶解物が 1 % 以下のポリマーが得られるので有利である。

[ランダム共重合体]

本発明のエチレンランダム共重合体は、エチレン (a) と炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィン (b) とノルボルネン骨格を有する非共役ポリエン (c) とから誘導され、エチレン (a) と α -オレフィン (b) とのモル比 [(a) / (b)] が 40 / 60 ~ 95 / 5 の範囲にあり、且つ非共役ポリエン (c) の含量が共重合体としてのヨウ素価で 0.5 ~ 50 (g / 100 g) の範囲にある。

本発明のランダム共重合体において、上記 (b) の α -オレフィンは、炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンであり、具体的には、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、

ドデセン-1、トリデセン-1、テトラデセン-1、ペンタデセン-1、ヘキサデセン-1、ヘプタデセン-1、ノナデセン-1、エイコセン-1、9-メチル-ドデセン-1、11-メチル-ドデセン-1、12-エチル-テトラデセン-1などが挙げられる。これらの α -オレフィン

5 は、単独で、または2種以上組み合わせて用いられる。

これらのうち、炭素数3~10の α -オレフィンが好ましく、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。

10

本発明で用いる非共役ポリエン(c)は、ノルボルネン骨格を有するポリエンであるが、前記一般式[II]または[III]で表されるノルボルネン化合物が好適である。

前記一般式[II]における R^1 のアルキル基としては、

15 具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル

20 基などが挙げられる。

また、前記一般式[II]における R^2 アルキル基の具体例としては、上記 R^1 の具体例の内、炭素原子数1~5のアルキル基が挙げられる。

前記一般式[III]における R^3 のアルキル基の具体例

25 は、上記 R^1 のアルキル基と具体例と同じアルキル基を

挙げることができる。

上記一般式〔Ⅱ〕または前記一般式〔Ⅲ〕で表される
ノルボルネン化合物として具体的には、5-メチレン-
2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5
5 - (2-プロペニル) - 2-ノルボルネン、5 - (3-
ブテニル) - 2-ノルボルネン、5 - (1-メチル-2
プロペニル) - 2-ノルボルネン、5 - (4-ペンテニ
ル) - 2-ノルボルネン、5 - (1-メチル-3-ブテ
ニル) - 2-ノルボルネン、5 - (5-ヘキセニル) -
10 2-ノルボルネン、5 - (1-メチル-4-ペンテニル)
- 2-ノルボルネン、5 - (2, 3-ジメチル-3-ブ
テニル) - 2-ノルボルネン、5 - (2-エチル-3-
ブテニル) - 2-ノルボルネン、5 - (6-ヘブテニル)
- 2-ノルボルネン、5 - (3-メチル-5-ヘキセニ
15 ル) - 2-ノルボルネン、5 - (3, 4-ジメチル-4
-ペンテニル) - 2-ノルボルネン、5 - (3-エチル
-4-ペンテニル)、5 - (7-オクテニル) - 2-ノ
ルボルネン、5 - (2-メチル-6-ヘブテニル) - 2
-ノルボルネン、5 - (1, 2-ジメチル-5-ヘキセ
20 ニル) - 2-ノルボルネン、5 - (5-エチル-5-ヘ
キセニル) - 2-ノルボルネン、5 - (1, 2, 3-トリ
メチル-4-ペンテニル) - 2-ノルボルネンなどが
挙げられる。

このなかでも、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-
25 メチレン-2-ノルボルネン、5 - (2-プロペニル)

5 - 2 - ノルボルネン、5 - (3 - ブテニル) - 2 - ノル
ボルネン、5 - (4 - ペンテニル) - 2 - ノルボルネン、
5 - (5 - ヘキセニル) - 2 - ノルボルネン、5 - (6
- ヘプテニル) - 2 - ノルボルネン、5 - (7 - オクテ
5 ニル) - 2 - ノルボルネンが好ましい。

5 - ビニル - 2 - ノルボルネンの他に、目的とする物
性を損なわない範囲で以下に示す非共役ポリエンと混合
して使用することもできる。

具体的には、1, 4 - ヘキサジエン、3 - メチル - 1,
10 4 - ヘキサジエン、4 - メチル - 1, 4 - ヘキサジエン、
5 - メチル - 1, 4 - ヘキサジエン、4, 5 - ジメチル
- 1, 4 - ヘキサジエン、7 - メチル - 1, 6 - オクタ
ジエンなどの鎖状非共役ジエン、メチルテトラヒドロイ
ンデン、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、5 - メチ
15 レン - 2 - ノルボルネン、5 - イソプロピリデン - 2 -
ノルボルネン、5 - ビニリデン - 2 - ノルボルネン、6
- クロロメチル - 5 - イソプロベニル - 2 - ノルボルネ
ンのような環状非共役ジエン、2, 3 - ジイソプロピリ
デン - 5 - ノルボルネン、2 - エチリデン - 3 - イソプ
20 ロピリデン - 5 - ノルボルネン、2 - プロベニル - 2,
2 - ノルボルナジエン、のようなトリエンを例示するこ
とができる。

(a) エチレン / (b) α - オレフィン 成分比 :

本発明で提供されるエチレン・ α - オレフィン・非共
25 役ポリエンランダム共重合体は、(a) エチレンで導か

れる単位と (b) 炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィン (以下単に α -オレフィンということがある) から導かれる単位とを、40 / 60 ~ 95 / 5、好ましくは、50 / 50 ~ 90 / 10、さらに好ましくは 55 / 45 ~ 85 / 15、特に好ましくは 60 / 40 ~ 80 / 20 [(a) / (b)] のモル比で含有している。

ヨウ素価：

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体のヨウ素価は、0.5 ~ 50 (g / 100 g) で好ましくは 0.8 ~ 40 (g / 100 g)、さらに好ましくは 1 ~ 30、特に好ましくは 1.5 ~ 20 である。

この特性値が、上記範囲を超えて小さすぎると架橋効率が小さく、大きすぎると耐環境劣化性が悪くなり、またコスト的にも不利になるので好ましくない。

極限粘度：

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合ゴムの 135 °C デカリン中で測定した極限粘度 [η] は 0.5 ~ 10 dl / g、好ましくは 0.88 dl / g の共重合ゴムを使用するのが、物性と加工性との両方を満足させる上で、好ましい。

分子量分布：

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合ゴムの分子量分布 (Mw / Mn) は 3 ~ 50 であり、好ましくは 3.3 ~ 40、さらに好ましくは 3.5

～ 30 である。上記分子量範囲のものは、物性と加工性との組み合わせに優れている。

架橋密度：

本発明のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、過酸化物架橋により高い架橋密度を与える。即ち、このランダム共重合体 100 g に対しジクミルパーオキサイド 0.1 mol を用いて 170 °C × 10 分間プレス架橋したとき、共重合ゴムの有効網目鎖密度 ν が 1.5×10^{20} 個 / cm^3 以上であり、好ましくは 1.8×10^{20} 個 / cm^3 以上、さらに好ましくは 2.0×10^{20} 個 / cm^3 以上である。

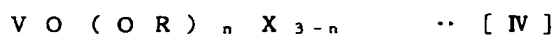
架橋密度と熔融流動性とのバランス $\text{Log}(\gamma_2 / \gamma_1) / \nu$ ：

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合ゴムについて、100 °C でのメルトフローカーブから求めた 0.4×10^6 dyn / cm^2 を示すときのずり速度 γ_1 と 2.4×10^6 dyn / cm^2 を示すときのずり速度 γ_2 の比 γ_2 / γ_1 の対数値の上記有効網目鎖密度 ν による商 $[\text{Log}(\gamma_2 / \gamma_1) / \nu]$ が $0.04 \times 10^{-19} \sim 0.20 \times 10^{-19}$ であり、好ましくは $0.042 \times 10^{-19} \sim 0.19 \times 10^{-19}$ であり、さらに好ましくは $0.050 \times 10^{-19} \sim 0.18 \times 10^{-19}$ 以上である。

上記のようなエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、極性モノマーで変性されても良いが、この変性物については詳細を後述する。

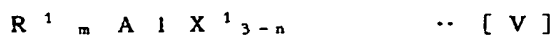
〔共重合体の製造方法〕

本発明において、上記のような特定のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、エチレン（a）、炭素数3～20の α -オレフィン（b）及びノルボルネン骨格有する非共役ポリエン（c）を、エチレン（a）と α -オレフィン（b）とのモル比〔（a）／（b）〕が40／60～95／5の範囲となり、且つ非共役ポリエン（c）の含量が共重合体としてのヨウ素価で0.5～50（g／100g）の範囲となるように、
10 下記式〔IV〕



式中、Rは炭化水素基、Xはハロゲン、 $0 \leq n \leq 3$ 、

で表される可溶性バナジウム化合物または VX_4 で表されるバナジウム化合物、及び下記式〔V〕
15



式中、 R^1 は炭化水素基、 X^1 はハロゲン、 $0 < m < 3$ 、

で表される有機アルミニウム化合物を主成分として含有する触媒を用いて、重合温度30～60℃、特に30～59℃及び重合圧力4～12kgf／cm²、特に5～8kgf／cm²の条件で、且つエチレンと非共役ポリエンとの供給量（モル比）を
20

$$0.01 \leq \text{非共役ポリエン} / \text{エチレン} \leq 0.2$$

25 の範囲として、共重合することにより得られる。重合は

炭化水素媒体中で行うのが好ましい。

共重合反応において、触媒構成成分として使用される可溶性バナジウム化合物成分は重合反応系の炭化水素媒体に可溶性のバナジウム化合物成分であり、具体的には
 5 一般式 $\text{VO}(\text{OR})_n \text{X}_b$ または $\text{V}(\text{OR})_c \text{X}_d$ (但し、R は炭化水素基、 $0 \leq n \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq n + b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c + d \leq 4$) で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を代表例として挙げることができる。

10 より具体的には、 VOCl_3 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 、 $\text{VO}(\text{O-isopropyl})\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{O-n-pentyl})\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 VOBr_3 、 $\text{VO}(\text{O-n-pentyl})_3$ 、 $\text{VCl}_3 \cdot 2\text{OC}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ などを例示することができる。 VOCl_3 が好ましい。

共重合反応に使用される有機アルミニウム化合物触媒成分としては、少なくとも分子内に1個のAl-炭素結合を有する化合物が利用でき、例えば、

(i) 一般式 $\text{R}^1_m \text{Al}(\text{OR}^2)_n \text{H}_p \text{X}_q$
 (ここで R^1 および R^2 は炭素原子数通常1ないし15個、好ましくは1ないし4個を含む炭化水素基で互いに
 25 同一でも異なってもよい。X はハロゲン、m は $0 <$

$m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n \leq 3$ 、 p は $0 \leq p \leq 3$ 、 q は $0 \leq q \leq 3$ の数であって、しかも $m + n + p + q = 3$ である) で表わされる有機アルミニウム化合物、

(ii) 一般式 $M^1 AlR^1$

5 (ここで M^1 は Li、Na、K であり、 R^1 は前記と同じ) で表わされる第 1 族金属とアルミニウムとの共アルキル化物などを挙げることができる。

前記の (i) に属する有機アルミニウム化合物としては、次のものを例示できる。

10 一般式 $R^1_m Al(OR^3)_{3-m}$

(ここで R^1 および R^2 は前記と同じ。 m は好ましくは 1、 $5 \leq m \leq 3$ の数である)。

一般式 $R^1_m AlX_{3-m}$

15 (ここでは R^1 は前記と同じ。 X はハロゲン、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である)。

一般式 $R^1_m AlH_{3-m}$

(ここで R^1 は前記と同じ。 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である)。

一般式 $R^1_m Al(OR^2)_n X_q$

20 (ここで R^1 および R^2 は前と同じ。 X はハロゲン、 $0 \leq m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ で、 $m + n + q = 3$ である) で表わされるものなどを例示できる。

(i) に属するアルミニウム化合物において、より具体的には、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウムなどのトリアル

25

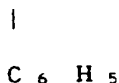
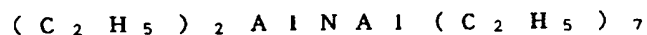
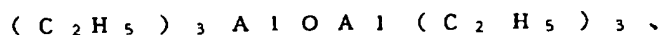
キルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、
ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアル
ミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエト
キシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのア
5 ルキルアルミニウムセスキアルコキシドのほかに、
 $R^{10.5} Al (OR^1)_{0.5}$ などで表わされる平均組成
を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニ
ウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミ
ニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドのよう
10 なジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウ
ムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、
エチルアルミニウムセスキブロミドのようなアルキルア
ルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロ
リド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミ
15 ニウムジブロミドなどのようなアルキルアルミニウムジ
ハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアル
ミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルア
ルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒド
リド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミ
20 ニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリ
ドの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチ
ルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウム
ブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミ
ドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化された
25 アルキルアルミニウムを例示できる。

本発明では、上記有機アルミニウム化合物として、



のブレンド系を用いるのがよく、このモル比が1/5乃至10/1、特に1/2乃至8/1であることが好ましい。
 このブレンド系を VOCl_3 との組み合わせで用いると、キシレン不溶解分が1%以下のポリマーが得られる。

また、(i)に類似する化合物として、酸素原子、窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物であってもよい。このような化合物として例えば、



などを例示できる。

前記(ii)に属する化合物としては、



などを例示できる。これらの中では、とくにアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムジハライド又はこれらの混合物を用いるのが好ましい。

該共重合反応は炭化水素媒体中で行うことができ、炭化水素媒体としては、たとえばヘキサン、ヘプタン、オクタン、灯油のような脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、

メチルシクロヘキサンのような脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素、前記重合性不飽和炭化水素なども例示することができる。この2種以上の混合媒体であっても差しつかえない。

5 本発明のエチレン系ランダム共重合体を製造する方法において、共重合反応は連続法で実施される。その際の重合反応系に供給される可溶性バナジウム化合物の濃度は重合反応系の可溶性バナジウム化合物の濃度の10倍以下、好ましくは7ないし1倍、さらに好ましくは5ないし1倍、もっと好ましくは3ないし1倍の範囲である。

10 また、重合反応系内のバナジウム原子に対するアルミニウム原子の比(A1/V)は2以上、好ましくは2ないし50、とくに好ましくは3ないし20の範囲である。該可溶性バナジウム化合物及び該有機アルミニウム化合物はそれぞれ通常前記炭化水素媒体で希釈して供給される。

15 ここで、該可溶性バナジウム化合物は前記濃度範囲に希釈することが望ましいが、有機アルミニウム化合物は重合反応系における濃度の例えば50倍以下の任意の濃度に調製して重合反応系に供給する方法が採用される。

20 共重合反応において、共重合反応系内の可溶性バナジウム化合物の濃度はバナジウム原子として通常は0.01ないし5グラム原子/リットル、好ましくは0.05ないし3グラム原子/リットルの範囲である。

25 また、共重合反応は、30～60℃、特に30～50

℃の温度で実施される。共重合反応は通常は連続法で実施される。その場合、重合原料のエチレン、 α -オレフィン及びノルボルネン系ポリエン化合物、触媒成分の可溶性のバナジウム化合物成分、有機アルミニウム化合物成分及び炭化水素媒体が重合反応系に連続的に供給され、
5 重合反応混合物が集合反応系から連続的に放出される。

共重合反応の際の平均滞留時間は重合原料の種類、触媒成分の濃度及び温度によっても異なるが、通常は5分ないし5時間、好ましくは10分ないし3時間の範囲である。
10

共重合反応の際の圧力は通常は4～12 kgf/cm²、特に5～8 kg/cm²に維持され、場合によっては窒素、アルゴンなどの不活性ガスを存在させてもよい。また、共重合体の分子量を調整するために、適宜、水素などの分子量調整剤を存在させることもできる。
15

共重合に供給されるエチレンと α -オレフィンの供給割合は重合条件によっても異なるが、通常モル比で20/80ないし80/20程度であり、一方、エチレンと非共役ポリエンとの供給量（モル比）を
20

0.01 ≤ 非共役ポリエン/エチレン ≤ 0.2
の範囲とするのがよい。生成するエチレン系ランダム共重合体中の各成分の割合が前記本発明のエチレン系ランダム共重合体の組成となるよう原料オレフィンの供給混合が制御される。また、共重合反応は、生成するエチレン系ランダム共重合体の極限粘度が本発明で規定した極
25

限粘度に達するまで実施される。

共重合反応によって得られる生成共重合体溶液はエチレン系ランダム共重合体の炭化水素媒体溶液である。該生成共重合体溶液中に含まれるエチレン系ランダム共重合体の濃度は通常は2.0ないし20.0重量%、好ましくは2.0ないし10.0重量%の範囲にある。該生成共重合体溶液を常法に従って処理することによって本発明のエチレン系ランダム共重合体を得られる。

[変性ランダム共重合体]

10 本発明では、上記のようなエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、極性モノマーによりグラフト変性されていても良い。

この極性モノマーとしては、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、芳香族ビニル化合物、不飽和カルボン酸あるいはその誘導体、ビニルエステル化合物、塩化ビニルなどが挙げられる。

水酸基含有エチレン性不飽和化合物としては、たとえばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン

モノ（メタ）アクリレート、テトラメチロールエタンモノ（メタ）アクリレート、ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-（6-ヒドロキシヘキサノイルオキシ）
 5 エチルアクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル、
 10-ウンデセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、2-メタノールノルボルネン、ヒドロキシステレン、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、 α -メチロールアクリルアミド、2-
 10 -（メタ）アクロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、グリセリンモノアリルエーテル、アリルアルコール、アリロキシエタノール、2-ブテン-1, 4-ジオール、グリセリンモノアルコールなどが挙げられる。

アミノ基含有エチレン性不飽和化合物としては、下式



（式中、 R^{31} は水素原子、メチル基またはエチル基であり、 R^{32} は、水素原子、炭素数1～12、好ましくは炭
 20 素数1～8のアルキル基、炭素数6～12、好ましくは
 6～8のシクロアルキル基である。なお上記のアルキル基、シクロアルキル基は、さらに置換基を有してもよい。）

で示されるようなアミノ基または置換アミノ基を少なく
 25 とも1種類有するビニル系単量体を挙げることができる。

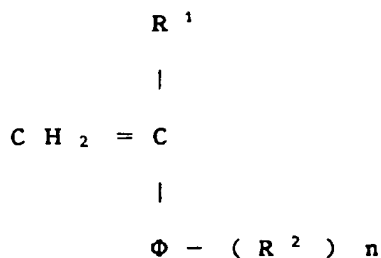
このようなアミノ基含有エチレン性不飽和化合物としては、たとえば（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチルなどのアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体類、N-ビニルジエチルアミン、N-アセチルビニルアミンなどのビニルアミン系誘導体類、アリルアミン、メタクリルアミン、N-メチルアクリルアミン、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドなどのアリルアミン系誘導体、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミドなどのアクリルアミド系誘導体、p-アミノスチレンなどのアミノスチレン類、6-アミノヘキシルコハク酸イミド、2-アミノエチルコハク酸イミドなどが挙げられる。

エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、1分子中に重合可能な不飽和結合およびエポキシ基を少なくとも1個以上有するモノマーが用いられる。

このようなエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、たとえば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなど、マレイン酸のモノおよびジグリシジルエステル、フマル酸のモノおよびジグリシジルエステル、クロトン酸のモノおよびジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸のモノおよびジグリシジルエステ

ル、イタコン酸のモノおよびグリシジルエステル、ブテン
 トリカルボン酸のモノおよびジグリシジルエステル、シ
 トラコン酸のモノおよびジグリシジルエステル、エンド
 ーシスービスクロ [2, 2, 1] ヘプト 5 - エン - 2,
 5 3 - ジカルボン酸 (ナジック酸TM) のモノおよびグリ
 シジルエステル、エンドーシスービスクロ [2, 2, 1]
 ヘプト - 5 - エン - 2 - メチル - 2, 3 - ジカルボン酸
 (メチルナジック酸TM) のモノおよびジグリシジルエス
 テル、アリルコハク酸のモノおよびグリシジルエステル
 10 などのジカルボン酸モノおよびジグリシジルエステル
 (モノグリシジルエステルの場合のアルキル基の炭素数
 1 ~ 12)、p - スチレンカルボン酸のアルキルグリシ
 ジルエステル、アリルグリシジルーテル、2 - メチル
 アリルグリシジルーテル、スチレン - p - グリシジル
 15 エーテル、3, 4 - エポキシ - 1 - ブテン、3, 4 - エ
 ポキシ - 3 - メチル - 1 - ブテン、3, 4 - エポキシ -
 1 - ペンテン、3, 4 - エポキシ - 3 - メチル - 1 - ペ
 ンテン、5, 6 - エポキシ - 1 - ヘキセン、ビニルシク
 ロヘキセンモノオキシドなどが挙げられる。

20 芳香族ビニル化合物は、下記式



25

(式中、 Φ はベンゼン環又は複素環であり、 R^1 は、水素原子または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。

R^2 は炭素数 1 ~ 3 の炭化水素基またはハロゲン原子であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基および塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。 n は通常 0 ~ 5、好ましくは 1 ~ 5 の整数である。)

で表される。

このような芳香族ビニル化合物としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -クロロスチレン、 m -クロロスチレン、 p -クロロメチルスチレン、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-イソプロベニルピリジン、2-ビニルキノリン、3-ビニルイソキノリン、 N -ビニルカルバゾール、 N -ビニルピロリドンなどが挙げられる。

不飽和カルボン酸類としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸またはこれらの誘導体(たとえば酸無水物、酸ハライド、アミド、イミド、エステルなど)

が挙げられる。

この誘導体としては、たとえば、塩化マレニル、マレニルイミド、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸エチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、
5 2, 1] ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸ジメチル、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、メタクリル酸アミノエチルおよびメタクリル酸アミノプロピルなどが挙げられる。

15 これらの中では、(メタ) アクリル酸、無水マレイン酸、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、グリシジルメタクリレート、メタクリル酸アミノプロピルが好ましい。

20 ビニルエステル化合物としては、たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、n-酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ビバリン酸ビニル、カブロン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、p-ト-ブチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニルなどが挙げ
25 げられる。

- 有機過酸化物としては、たとえばジクミルパーオキシ
 イド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチ
 ル-2, 5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、
 2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*t*-ブチルパーオキ
 シ)ヘキシ-3、1, 3-ビス(*t*-ブチルパーオキ
 シイソプロピル)ベンゼン、1, 1-ビス(*t*-ブチル
 パーオキシ)パラレート、ベンゾイルパーオキシド、
t-ブチルパーオキシベンゾエート、アセチルパーオキ
 サイド、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパー
 オキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパー
 オキシド、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパー
 オキシドおよび2, 4-ジクロロベンゾイルパーオ
 キサイド、*m*-トルイルパーオキシドなどが挙げられ

る。

アゾ化合物としては、たとえばアゾイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチロニトリルなどが挙げられる。

ラジカル開始剤は、ランダム共重合体 100 重量部に
5 対して、0.001～10 重量部程度の量で使用される
ことが望ましい。

ラジカル開始剤は、ランダム共重合体および極性モノ
マーとそのまま混合して使用することもできるが、少量
の有機溶媒に溶解してから使用することもできる。この
10 有機溶媒としては、ラジカル開始剤を溶解し得る有機溶
媒であれば特に限定することなく用いることができるが、
たとえばベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの芳香
族炭化水素溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オク
タン、ノナンおよびデカンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、
15 シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンおよびデカヒド
ロナフタレンなどの脂環族炭化水素系溶媒、クロルベン
ゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼン、塩化メ
チレン、クロロホルム、四塩化炭素およびテトラクロル
エチレンなどの塩素化炭化水素、メタノール、エタノール、
20 *n*-プロピノール、*i*s*o*-プロパノール、*n*-ブ
タノール、*s*e*c*-ブタノールおよび*t*e*r*t-ブタノ
ールなどのアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチル
ケトンおよびメチルイソブチルケトンなどのケトン系溶
媒、酢酸エチルおよびジメチルフタレートなどのエステ
25 ル系溶媒、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-

n-アミルエーテル、テトラヒドロフランおよびジオキシアニソールのようなエーテル系溶媒を用いることができる。

またランダム共重合体に極性モノマーをグラフト重合させる際には、還元性物質を用いてもよい。還元性物質を用いると、極性モノマーのグラフト量を向上させることができる。

還元性物質としては、鉄(II)イオン、クロムイオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、パラジウムイオン、
10 亜硫酸塩、ヒドロキシアミン、ヒドラジン、さらには-SH、 SO_3H 、 $-\text{NHNH}_2$ 、 $-\text{COCH}(\text{OH})-$ などの基を含む化合物が挙げられる。

このような還元性物質としては、具体的には、塩化第一鉄、重クロム酸カリウム、塩化コバルト、ナフテン酸
15 コバルト、塩化パラジウム、エタノールアミン、ジエタノールアミン、N,N-ジメチルアニリン、ヒドラジン、エチルメルカプタン、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などが挙げられる。

本発明では、還元性物質は、ランダム共重合体100
20 重量部に対して、通常0.001~5重量部、好ましくは0.1~3重量部の量で用いることができる。

ランダム共重合体の極性モノマーによるグラフト変性は、従来公知の方法で行うことができ、たとえばランダム共重合体を有機溶媒に溶解し、次いで極性モノマーおよびラジカル開始剤などを溶液に加え、70~200℃、
25

好ましくは 80 ～ 190℃ の温度で、0.5 ～ 15 時間、
好ましくは 1 ～ 10 時間反応させることにより行うこと
ができる。

上記の有機溶媒は、ランダム共重合体を溶解し得る有
機溶媒であれば特に限定されないが、たとえばベンゼン、
トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ペン
タン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒
などを用いることができる。

また押出機などを用いて、無溶媒で、ランダム共重合
体と極性モノマーとを反応させて、変性ランダム共重合
体を製造することもできる。

この反応は、通常ランダム共重合体の融点以上、具体
的には 120 ～ 250℃ の温度で、通常 0.5 ～ 10 分
間行なわれることが望ましい。

このようにして得られる変性ランダム共重合体の変性
量（極性モノマーのグラフト量）は、通常 0.1 ～ 50
重量％、好ましくは 0.2 ～ 30 重量％であることが望
ましい。

〔加硫可能なゴム組成物〕

本発明のエチレン・ α -オレフィン・ポリエンランダム
共重合体は、未加硫のままでも用いることもできるが、
加硫物として用いると、より一層優れた特性を発現する
ことができる。

本発明に係る共重合体は、加硫剤を使用して加熱する
方法、あるいは加硫剤を用いずに電子線を照射する方法

等により、加硫することができる。

本発明のエチレン・ α -オレフィン・ポリエンランダム共重合体には、目的に応じて他の成分を適宜含有することができるが、このゴム組成物においては、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体を、全ゴム組成物
5 中20重量%以上好ましくは25重量%以上の量で含有していることが望ましい。

また他の成分としては、たとえば補強剤、無機充填剤、軟化剤、老化防止剤（安定剤）、加工助剤、さらには発
10 泡剤、発泡助剤などの発泡系を構成する化合物、可塑剤、着色剤、他のゴム配合剤などの種々の薬剤などを挙げる
ことができる。他の成分は、用途に応じて、その種類、含有量が適宜選択されるが、これらのうちでも特に補強
剤、無機充填剤、軟化剤などを用いることが好ましく、
15 以下により具体的に示す。

〔補強剤および無機充填剤〕

補強剤としては、具体的には、SRF、GPF、FEF、MAF、HAF、ISAF、SAF、FT、MTなどのカーボンプラック、これらカーボンプラックをシラ
20 ンカップリング剤などで表面処理したもの、シリカ、活性化炭酸カルシウム、微粉タルク、微粉ケイ酸塩などが
挙げられる。

無機充填剤としては、具体的に、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、クレーなどが挙げられる。

25 ゴム組成物は、補強剤および／または無機充填剤を、

エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体（A）100重量部に対して10～200重量部好ましくは10～180重量部の量で含有することができる。

このような量の補強剤を含有するゴム組成物からは、
5 引張強度、引裂強度、耐摩耗性などの機械的性質が向上された加硫ゴムが得られる。

また、無機充填剤を上記のような量で配合すると、加硫ゴムの他の物性を損なうことなく硬度を高くすることができ、またコストを引き下げることができる。

10 [軟化剤]

軟化剤としては、従来ゴムに配合されている軟化剤が広く用いられ、具体的に、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリンなどの石油系軟化剤、コールタール、コールタールピッチなどのコールタール系軟化剤、ヒマシ油、アマニ油、
15 ナタネ油、ヤシ油などの脂肪油系軟化剤、トール油、サブ、蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリンなどのロウ類、リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、라우リン酸亜鉛などの脂肪酸
20 および脂肪酸塩、石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂などの合成高分子物質などが用いられる。

これらのうちでも石油系軟化剤が好ましく、特にプロセスオイルが好ましい。

25 ゴム組成物は、上記のような軟化剤を、エチレン・ α

ーオレフィン・ポリエン共重合体（A）100重量部に
対して10～200重量部、好ましくは10～150重
量部、特に好ましくは10～100重量部の量で含有す
ることができる。

5 〔老化防止剤〕

このゴム乃至ゴム組成物は、老化防止剤を使用しなく
ても優れた耐熱性、耐久性を示すが、老化防止剤を使用
すれば、製品寿命を長くすることが可能であることも通
常のゴムにおける場合と同様である。この場合に使用さ
10 れる老化防止剤としては、アミン系老化防止剤、フェノ
ール系老化防止剤、イオウ系老化防止剤などが挙げられ
る。

アミン系老化防止剤としては、具体的には、フェニル
ー α -ナフチルアミン、フェニルー β -ナフチルアミン
15 等のナフチルアミン系老化防止剤；p-（p-トルエン
・スルホニルアミド）-ジフェニルアミン、4, 4-
（ α , α -ジメチルベンジル）ジフェニルアミン、4,
4'-ジオクチル・ジフェニルアミン、ジフェニルアミ
ンとアセトンとの高温反応生成物、ジフェニルアミンと
20 アセトンとの低温反応生成物、ジフェニルアミンとアニ
リンとアセトンとの低温反応物、ジフェニルアミンとジ
イソブチレンとの反応生成物、オクチル化ジフェニルア
ミン、ジオクチル化ジフェニルアミン、p, p'-ジオ
クチル・ジフェニルアミン、アルキル化ジフェニルアミ
25 ン等のジフェニルアミン系老化防止剤；N, N'-ジフ

エニル - p - フェニレンジアミン、 n - プロピル - N' -
 - フェニル - p - フェニレンジアミン、 N, N' - ジー
 2 - ナフチル - p - フェニレンジアミン、 N - シクロヘ
 キシル - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、 N -
 5 フェニル - N' - (3 - メタクリロイルオキシ - 2 - ヒ
 ドロキシプロピル) - p - フェニレンジアミン、 N, N
 ' - ビス (1 - メチルヘプチル) - p - フェニレンジア
 ミン、 N, N' - ビス (1, 4 - ジメチルペンチル) -
 p - フェニレンジアミン、 N, N' - ビス (1 - エチル
 10 - 3 - メチルペンチル) - p - フェニレンジアミン、 N
 - (1, 3 - ジメチルブチル) - N' - フェニル - p -
 フェニレンジアミン、 フェニル、 ヘキシル - p - フェニ
 レンジアミン、 フェニル、 オクチル - p - フェニレンジ
 アミン等の p - フェニレンジアミン系老化防止剤などが
 15 挙げられる。

フェノール系老化防止剤としては、具体的には、スチ
 レン化フェノール、 2, 6 - ジー t - ブチル - 4 - メチ
 ルフェノール、 2, 6 - ジー t - ブチル - p - エチルフェ
 ノール、 2, 4, 6 - トリー t - ブチルフェノール、
 20 ブチルヒドロキシアニソール、 1 - ヒドロキシ - 3 - メ
 チル - 4 - イソプロピルベンゼン、 モノ - t - ブチル -
 p - クレゾール、 モノ - t - ブチル - m - クレゾール、
 2, 4 - ジメチル - 6 - t - ブチルフェノール、 ブチル
 化ビスフェノール A、 2, 2' - メチレン - ビス - (4
 25 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、 2, 2' - メチ

レンービスー (4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、
2, 2'-メチレンービス (4-メチル-6-t-ノニ
ルフェノール)、2, 2'-イソブチリデンービスー
(4, 6-ジメチルフェノール)、4, 4'-ブチリデ
5 ンービスー (3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、
4, 4'-メチレンービスー (2, 6-ジ-t-ブチル
フェノール)、2, 2-チオービスー (4-メチル-6
-t-ブチルフェノール)、4, 4'-チオービスー
(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'
10 -チオービスー (2-メチル-6-ブチルフェノール)、
4, 4'-チオービスー (6-t-ブチル-3-メチル
フェノール)、ビス (3-メチル-4-ヒドロキシ-5
-t-ブチルベンゼン) スルフィド、2, 2-チオ [ジ
エチルービスー 3- (3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒ
15 ドロキシフェノール) プロピオネート]、ビス [3, 3
-ビス (4'-ヒドロキシ-3'-t-ブチルフェノー
ル) ブチリックアッシド] グリコールエステル、ビス
[2- (2-ヒドロキシ-5-メチル-3-t-ブチル
ベンゼン)-4-メチル-6-t-ブチルフェニル] テ
20 レフタレート、1, 3, 5-トリス (3', 5'-ジ-
t-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレ
ート、N, N'-ヘキサメチレンービス (3, 5-ジ-
t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシアミド)、N
-オクタデシル-3- (4'-ヒドロキシ-3', 5'
25 -ジ-t-ブチルフェノール) プロピオネート、テトラ

キス [メチレン - (3', 5' - ジ - t - ブチル - 4 -
ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、1, 1'
- ビス (4 - ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、
モノ (α - メチルベンゼン) フェノール、ジ (α - メチ
5 ルベンジル) フェノール、トリ (α - メチルベンジル)
フェノール、ビス (2' - ヒドロキシ - 3' - t - ブチ
ル - 5' - メチルベンジル) 4 - メチル - フェノール、
2, 5 - ジ - t - アミルヒドロキノン、2, 6 - ジ -
ブチル - α - ジメチルアミノ - p - クレゾール、2, 5
10 - ジ - t - ブチルヒドロキノン、3, 5 - ジ - t - ブ
チル - 4 - ヒドロキシベンジルリン酸のジエチルエステ
ル、カテコール、ヒドロキノンなどが挙げられる。

イオウ系老化防止剤としては、具体的には、2 - メル
カプトベンゾイミダゾール、2 - メルカプトベンゾイイ
15 ミダゾールの亜鉛塩、2 - メルカプトメチルベンゾイミ
ダゾール、2 - メルカプトメチルベンゾイミタゾールの
亜鉛塩、2 - メルカプトメチルイミダゾールの亜鉛塩、
ジミリスチルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジ
プロピオネート、ジステリアルチオジプロピオネート、
20 ジトリデシルチオジプロピオネート、ペンタエリスリト
ール - テトラキス - (β - ラウリル - チオプロピオネート
ト) などが挙げられる。

これらの老化防止剤は、単独で、あるいは2種以上組
み合わせて用いることができる。

25 このような老化防止剤の配合量は、エチレン・ α - オ

レフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ）１００重量部に対して、通常０．１～１０重量部、好ましくは０．５～５重量部とするのが望ましい。

〔加工助剤〕

- ５ 加工助剤としては、一般的に加工助剤としてゴムに配合されるものを広く使用することができる。具体的には、リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、ラウリン酸などの酸、これら高級脂肪酸の塩たとえばステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム
１０ ムまたはエステル類などが挙げられる。

加工助剤は、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体１００重量部に対して、１０重量部以下好ましくは５重量部以下の量で適宜用いることができる。

〔加硫剤〕

- １５ また、ゴム組成物を加熱により加硫する場合には、ゴム組成物中に通常加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤などの加硫系を構成する化合物を配合する。

- 加硫剤としては、イオウ、イオウ系化合物および有機過酸化物などを用いることができる。この中でも耐熱老化性に優れる加硫剤である有機過酸化物が好ましい。
２０

イオウの形態は特に限定されず、たとえば粉末イオウ、沈降イオウ、コロイドイオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウなどを用いることができる。

- イオウ系化合物としては、具体的には、塩化イオウ、二塩化イオウ、高分子多硫化物、モルホリンジスルフィ
２５

ド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラメチルチ
ウラムジスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレン
ンなどが挙げられる。

また有機過酸化物としては、具体的には、ジクミルパー
5 ーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジ-*t*-
 ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘ
 キサン、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジ-*t*-ア
 ミルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、
 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ
10 ン)ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベン
 ゾイルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2,
 5-モノ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、 α , α' -
 ビス(*t*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル)ベン
 ゼン等のジアルキルパーオキシド類；*t*-ブチルパー
15 ーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレ
 ート、*t*-ブチルパーオキシビバレート、*t*-ブチルパー
 ーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシネオデカノ
 エート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*t*-
 ブチルパーオキシフタレート、1, 1-ビス-*t*-ブチ
20 ルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサ
 ン等のパーオキシエステル類；ジシクロヘキサノンパー
 オキシド等のケトンパーオキシド類；およびこれら
 の混合物などが挙げられる。

中でも、半減期1分を与える温度が130℃～200
25 ℃の範囲にある有機過酸化物が好ましく、特に、ジクミ

ルパーオキシサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキシサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキシサイド、ジ-*t*-アミルパーオキシサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキシ
5 イド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-モノ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1, 1-ビス-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンなどの有機過酸化物が好ましく用いられる。

10 加硫剤がイオウまたはイオウ系化合物であるときには、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(A) 100重量部に対して、0.1~10重量部好ましくは0.5~5重量部の量で、有機過酸化物であるときには、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(A) 10
15 0gに対して、0.001~0.05モル好ましくは0.002~0.02モルの量で適宜用いられることが望ましい。

[加硫促進剤]

また加硫剤としてイオウまたはイオウ化合物を用いる
20 場合には、加硫促進剤を併用することが好ましい。

加硫促進剤としては、具体的に、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N, N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスル
25 フェンアミドなどのスルフェンアミド系化合物、2-メル

カプトベンゾチアゾール、 2 - (2 , 4 - ジニトロフェ
ニル) メルカプトベンゾチアゾール、 2 - (2 , 6 - ジ
エチル - 4 - モルホリノチオ) ベンゾチアゾール、 ジベ
ンゾチアジルスルフィド、 2 - (4 ' - モルホリノジ
5 チオ) ベンゾチアゾールなどのチアゾール系化合物、 ジ
フェニルグアニジン、 トリフェニルグアニジン、 ジオル
ソニトリルグアニジン、 オルソニトリルバイグアナイド、
ジフェニルグアニジンフタレートなどのグアニジン化合
物、 アセトアルデヒド - アニリン反応物、 ブチルアルデ
10 ヒド - アニリン縮合物、 ヘキサメチレンテトラミン、 ア
セトアルデヒドアンモニアなどのアルデヒドアミンまた
はアルデヒド - アンモニア系化合物、 2 - メルカプトイ
ミダゾリン (エチレンチオ尿素) などのイミダゾリン系
化合物、 チオカルバニリド、 ジエチルチオユリア、 ジブ
15 チルチオユリア、 トリメチルチオユリア、 ジオルソトリ
ルチオユリアなどのチオユリア系化合物、 テトラメチル
チウラムモノスルフィド、 テトラメチルチウラムジスル
フィド、 テトラエチルチウラムジスルフィド、 テトラブ
チルチウラムジスルフィド、 ペンタメチレンチウラムテ
20 トラスルフィドなどのチウラム系化合物、 ジメチルジチ
オカルバミン酸亜鉛、 ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、
ジ - n - ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、 エチルフェニ
ルジチオカルバミン酸亜鉛、 ブチルフェニルジチオカル
バミン酸亜鉛、 ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、
25 ジメチルジチオカルバミン酸セレン、 ジメチルジチオカ

ルバミン酸テルルなどのジチオ酸塩系化合物、ジブチルキサントゲン酸亜鉛などのザンテート系化合物、亜鉛華などが挙げられる。

上記のような加硫促進剤は、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体（A）100重量部に対して、0.1～20重量部好ましくは0.2～10重量部の量で用いることが望ましい。

[加硫助剤（多官能性モノマー）]

また、加硫剤として有機過酸化物を用いる場合には、加硫助剤（多官能性モノマー）を有機過酸化物1モルに対して0.5～2モル好ましくはほぼ等モルの量で併用することが好ましい。

加硫助剤としては、具体的には、イオウ、p-キノンジオキシムなどのキノンジオキシム系化合物、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどの（メタ）アクリレート系化合物、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレートなどのアリル系化合物、m-フェニレンビスマレイミドなどのマレイミド系化合物、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

[発泡剤]

ゴム組成物は、発泡剤、発泡助剤などの発泡系を構成する化合物を含有する場合には、発泡成形することができる。

発泡剤としては、一般的にゴムを発泡成形する際に用

いられる発泡剤を広く使用することができ、具体的には、
重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウ
ム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウムなどの無機
発泡剤、N, N'-ジメチル-N, N'-ジニトロソテ
5 レフタルアミド、N, N'-ジニトロソペンタメチレン
テトラミンなどのニトロソ化合物、アゾジカルボンアミ
ド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾシクロヘキシル
ニトリル、アゾジアミノベンゼン、バリウムアゾジカル
ボキシレートなどのアゾ化合物、ベンゼンスルホニルヒ
10 ドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド、p, p'-
オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、ジフェ
ニルスルホン-3, 3'-ジスルホニルヒドラジドなど
のスルホニルヒドラジド化合物、カルシウムアジド、4,
4-ジフェニルジスルホニルアジド、p-トルエンスル
15 ホニルアジドなどのアジド化合物が挙げられる。

これらのうちでは、ニトロソ化合物、アゾ化合物、ア
ジド化合物が好ましい。

発泡剤は、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重
合体100重量部に対して、0.5~30重量部好まし
20 くは1~20重量部の量で用いることができる。このよ
うな量で発泡剤を含有するゴム組成物からは、見かけ比
重0.03~0.8 g/cm³の発泡体を製造することが
できる。

また、発泡剤とともに発泡助剤を用いることもでき、
25 発泡助剤を併用すると、発泡剤の分解温度の低下、分解

促進、気泡の均一化などの効果がある。このような発泡助剤としては、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸、しゅう酸などの有機酸、尿素またはその誘導体などが挙げられる。

5 発泡助剤は、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体 100 重量部に対して 0.01 ~ 10 重量部好ましくは 0.1 ~ 5 重量部の量で用いることができる。

[他のゴム]

本発明に係るゴム組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、公知の他のゴムとブレンドして用いることができる。

このような他のゴムとしては、天然ゴム (NR)、イソプレンゴム (IR) などのイソプレン系ゴム、ブタジエンゴム (BR)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、
15 アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR)、クロロプレンゴム (CR) などの共役ジエン系ゴム、シリコーンゴムを挙げることができる。

特に有機過酸化物架橋の場合には、BR、SBR、シリコーンゴム等の架橋効率の高いゴムとブレンドすることが好ましい。

さらに従来公知のエチレン・ α -オレフィン系共重合ゴムを用いることもでき、たとえばエチレン・プロピレンランダム共重合体 (EPR)、前記のエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体以外のエチレン・ α -オ
25 レフィン・ポリエン共重合体、例えば EPDM などを用

いることができる。

また、スチレン系樹脂（PS）、アクリロニトリル・スチレン系樹脂（AS）の耐衝撃性向上を目的としてブレンドすると、既存EPTよりもグラフト効率が高く、
5 グラフト化が容易で、好適である。また、TPOの原料として用いても、既存EPTよりも有機過酸化物の効率が高く好適である。

本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体および上記のような他の成分から、一般的なゴム配合物の調製方法によって調製することができる。たとえばバンバリーミキサー、ニーダー、インターミックスのようなインターナルミキサー類を用いて、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体および他の成分を、80～170℃の温度で3～
10 10分間混練した後、必要に応じて加硫剤、加硫促進剤または加硫助剤などを加えて、オープンロールなどのロール類あるいはニーダーを用いて、ロール温度40～80℃で5～30分間混練した後、分出しすることにより調製することができる。このようにして通常リボン状またはシート状のゴム組成物（配合ゴム）が得られる。上記のインターナルミキサー類での混練温度が低い場合には、加硫剤、加硫促進剤、発泡剤などを同時に混練することもできる。

[加硫ゴム]

25 本発明に係るゴム組成物の加硫物（加硫ゴム）は、上

記のような未加硫のゴム組成物を、通常、押出成形機、カレンダーロール、プレス、インジェクション成形機、トランスファー成形機など種々の成形法によって所望形状に予備成形し、成形と同時にまたは成形物を加硫槽内に導入して加熱するか、あるいは電子線を照射することにより加硫して得ることができる。

上記ゴム組成物を加熱により加硫する場合には、熱空気、ガラスビーズ流動床、UHF（極超短波電磁波）、スチーム、LCM（熱熔融塩槽）などの加熱形態の加熱槽を用いて、150～270℃の温度で1～30分間加熱することが好ましい。

また加硫剤を使用せずに電子線照射により加硫する場合は、予備成形されたゴム組成物に、0.1～10MeV、好ましくは0.3～2MeVのエネルギーを有する電子線を、吸収線量が0.5～35Mrad、好ましくは0.5～10Mradになるように照射すればよい。

成形・加硫に際しては、金型を用いてもよく、また金型を用いなくてもよい。

金型を用いない場合には、ゴム組成物は通常連続的に成形・加硫される。

上記のように成形・加硫された加硫ゴムは、ウェザーストリップ、ドアガラスランチャネル、窓枠、ラジエータホース、ブレーキ部品、ワイパーブレードなどの自動車工業部品、ゴムロール、ベルト、パッキン、ホースなどの工業用ゴム製品、アノードキャップ、グロメツ

トなどの電気絶縁材、電線被覆材、建築用ガスケット、
土木用シートなどの土木建材用品、ゴム引布などの用途
に用いることができる。

また発泡剤を含有するゴム配合物を加熱発泡させて得
られる加硫発泡体は、断熱材、クッション材、シーリン
グ材などの用途に用いることができる。

発明の効果

本発明に係るエチレン・ α -オレフィン・ノルボルネ
ン系非共役ポリエンランダム共重合体の製造方法によれ
ば、優れた過酸化物架橋性を有し、流動性、耐熱老化性
に優れ、しかも機械的特性に優れたエチレン・ α -オレ
フィン・非共役ポリエンランダム共重合体を製造するこ
とが出来る。

また、本発明に係るエチレン・ α -オレフィン・ノル
ボルネン系非共役ポリエンランダム共重合体の製造方法
は、エチレン・ α -オレフィン・ノルボルネン系非共役
ポリエンランダム共重合体を効率良く製造できる。

また、本発明のエチレン・ α -オレフィン・ノルボル
ネン系非共役ポリエンランダム共重合体は、架橋性に優
れており、少量の過酸化物等で有効に架橋を形成するこ
とができ、架橋したゴム組成物は、耐熱老化性、機械的
強度、耐候性、耐オゾン性に優れている。

実施例

以下、本発明を優れた効果を実施例により説明するが、
本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

以下の例における測定は次の通り行った。

[組成]

5 共重合体の組成は ^{13}C -NMR法で測定した。

[ヨウ素価]

滴定法により求めた。

[極限粘度]

極限粘度 $[\eta]$ は 135°C 、デカリン中で測定した。

10 [分子量分布]

GPCにより求めた重量平均分子量 M_w ／数平均分子量 M_n の比で表した。GPCには、カラムに東ソー(株)製のGMH-HT、GMH-HTLを用い、溶媒にはオルソジクロロベンゼンを用いた。

15 [γ_2 / γ_1]

100°C でのメルトフローカーブをもとめ、ずり応力 $0.4 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ を示すときのずり速度 γ_1 と、ずり応力 $2.4 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ を示すときのずり速度 γ_2 の比を求めた。

20 [有効網目鎖密度]

JIS K 6258(1993年)に従い、トルエンに $37^{\circ}\text{C} \times 72$ 時間浸漬させ、Flory-Rehnerの式より有効網目鎖密度を算出した。

$$\nu \text{ (個/cm}^3\text{)} = \nu_R + \ln(1 - \nu_R) + \mu \nu_R^2$$

$$\text{---} / -V_0 (\nu_R^{1/3} - \nu_R / 2)$$

25

ν_R : 膨潤した加硫ゴム中における純ゴムの容積
(純ゴム容積 + 吸収した溶剤の容積) にたい
する純ゴムの容積分率

μ : ゴム - 溶剤の相互作用定数 (0.49)

5 V_0 : 溶剤の分子容

ν (個 / cm^3) : 有効網目鎖密度。純ゴム 1 cm^3
の有効網目鎖の数

サンプルの作製 : ランダム共重合体 100 g に対し、
ジクミルパーオキサイド 0.01 モルを添加し、混練温
10 度 50 °C で、以下の通り行った。

混練方法 : 試験用練りロール機は、S R I S 2
603 (ゴム用標準練りロール機) に規定する 150 ×
330 mm (6 × 13 型) 試験用標準練りロールを用い
る。

15 ロール機の温度を 50 ± 2 °C に設定し、ロール間隙を
0.5 mm に調節し、ゴムを高速側に巻き付け 3 / 4 切
り返しを左右交互に各 1 回行う。所要時間 1.0。

その後、ジクミルパーオキサイド 0.01 モルを添加
し、3 / 4 切り返しを左右交互に各 3 回行う。3 / 4 切
20 り返しとは、ロール幅の 3 / 4 だけ切り込み、ロール上
のたまりが見えなくなるまでナイフで切り込みを入れて
おく。

この操作を左右交互に 30 秒ごとに行う。所要時間 1
3.0。

25 ロールからバッチを切り取り、ロール間隙を約 0.5

mm にしながら、丸め通しを 6 回行う。所要時間 2. 0。

バッチの質量を計り、質量の変化が、総質量の $\pm 1\%$ 以内になければならない。

最終の厚さが約 2. 2 mm になるように加硫用シート
5 として取り出す。

得られたサンプルを、100 トンプレス機で、170
°C × 1.0 分プレス加硫して測定サンプルとする。

[γ_2 / γ_1 と架橋密度の関係]

$\log (\gamma_2 / \gamma_1) / \nu$ を計算より求めた。

10 [キシレン抽出残率]

前処理として、試料約 5 g をルミナーにはさみ 160
 ± 5 °C のハンドプレスを用い厚さ 0. 5 mm のシートを作
製する。1 ~ 2 g を切り取り、1 mm 角以下の大きさに裁
断する。

15 ステンレス籠を秤量し、この時の重量を A とする。ス
テンレス籠に試料 $1 \pm 0. 1$ g を採取し秤量する（この
ときの重量を B とする）。

300 ml の平底フラスコに沸石とキシレン 200 ml
1 入れる。

20 コンデンサー用冷却水を通水、シール用窒素を流す。
ソックスレー抽出器をセットし、還流開始する。還流
速度を 4 ~ 6 分とし、5 時間抽出を行う。

環流終了後、試料を取り出し、常温の n - ヘプタン、
アセトンで置換し、105 °C で 1 時間減圧乾燥する。1
25 時間放冷後、試料を秤量し、この時の重量を C とする。

計算を次のように行う。

$$\text{キシレン抽出算率} = \frac{C - B}{B - A} \times 100 (\%)$$

- 5 小数点以下 1 桁を測定値とする。

実施例 1

攪拌羽根を備えた実質内容積 100 リットルのステン
レス製重合器（攪拌回転数 = 250 rpm）を用いて、
連続的にエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノル
10 ボルネンの 3 元共重合を行った。重合器側部より液相へ
毎時ヘキサンを 60 リットル、エチレンを 3.7 kg、
プロピレンを 8.8 kg、5-ビニル-2-ノルボルネ
ンを 320 g の速度で、また水素を 40 リットル、触媒
として (a) VOCl_3 を 32 m モル、(b) $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ を 160 m
15 モル、 $\text{Al}(\text{Et})_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ を 32 m モルの速度で連続的に供給した。

共重合反応は 40 °C で行った。

以上に述べたような条件で共重合反応を行うと、エチ
レン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重
20 合体が均一な溶液状態で得られた。

重合器下部から連続的に抜き出した重合溶液中に少量
のメタノールを添加して重合反応を停止させ、スチーム
ストリッピング処理にて重合体を溶媒から分離したのち、
55 °C、48 h 真空乾燥を行った。

25 共重合体のエチレン含量は 7.4 mol %、極限粘度

[η] は 1. 89 dl / g、5-ビニル-2-ノルボル
 ネン含量がヨウ素価で 7. 5 であった。この共重合体の
 メルトフローカーブより求めた η_2 / η_1 は 115. 8、
 有効網目鎖密度 ν は $29. 7 \times 10^{19}$ 個 / cm^3 、 Log
 5 $g (\eta_2 / \eta_1) / \nu$ は 0. 069 の値をとった。

実施例 2 ~ 9 及び比較例 1 ~ 8

実施例 1 において、重合条件を表 3 のとおり変えるこ
 とにより、異なる性状の共重合体を得た。得られた共重
 合体を実施例 1 と同様に評価した。重合条件、共重合体
 10 を表 3 に示す。

実施例 10

まず、表 1 に示す配合剤を、1. 7 リットル容量のバ
 ンパリーミキサーを用いて、140 ~ 150 °C の温度で
 5 分間混練し、配合物 (1) を得た。

15

表 1

配 合 剤		配合量 [重量部]
EPT ゴム (A 成分)	* 1	100
亜鉛華	* 2	5
ステアリン酸	* 3	1
HAF カーボンブラック	* 4	50
軟化剤	* 5	10
活性剤	* 6	1
ヒンダードフェノール系老化防止剤	* 7	2
イオウ系老化防止剤	* 8	4

25

*1: エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボル
ネン共重合体ゴム(1)

実施例1記載の共重合ゴム

エチレン/プロピレン(モル比) = 74/26

5 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta] = 1.$

89 dl/g

ヨウ素価 = 7.5

*2: 堺化学工業(株)製

*3: 日本油脂(株)製、椿(商標)

10 *4: 旭カーボン(株)製、旭#70(商標)

*5: 出光興産(株)製、ダイアナプロセスオイル PW
380(商標)

*6: ポリエチレングリコール、分子量 = 4000

*7: チバガイギー(株)、イルガノックス1010(商
15 標)

*8: 大内新興化学工業(株)製、ノクラック MB(商
標)

次に、上記配合物(1)を8インチオープンロール
[日本ロール(株)製]に巻付け、このオープンロール
20 上で表2に示す配合処方になるように配合剤を添加し、
3分間混練した後、シート出しして厚さ3mmのシート
を得た。このときロール表面温度は、前ロールが50℃、
後ロールが60℃であった。

25

表 2

配 合 剤	配合量〔重量部〕
配合物（１）	１ ７ ３
有機過酸化物（Ｂ成分） ＊ ９	７． ０
架橋助剤 ＊ １ ０	４． ０

* 9 : 三井石油化学工業（株）製、三井 D C P - 4 0 C

10 （商標）

ジクミルパーオキサイド（濃度 4 0 %）

* 10 : 三新化学（株）製、サンエステル E G（商標）

上記のようにして得られた配合物（２）をプレス成形

機〔コータキ精機（株）製〕を用いて、型温度 1 7 0 ℃

15 で 2 0 分間加熱し、2 m m 厚の加硫シートを得て、モジュラス、引張特性、架橋密度、老化特性の測定に供した。

これらの測定方法は、次の通りである。

（１）モジュラス

J I S K 6 3 0 1 に従って、測定温度 2 5 ℃、引

20 張速度 5 0 0 m m / 分の条件で引張試験を行ない、加硫シートが 5 0 % 伸長したときのモジュラス M_{25} を測定した。

（２）引張特性

J I S K 6 3 0 1 に従い、測定温度 2 5 ℃、引張

25 速度 5 0 0 m m / 分の条件で引張試験を行ない、加硫シ

ートの破断時の伸び E_B と強度 T_B 及び硬度 H_A を測定した。

(3) 有効網目鎖密度 (架橋密度の指標)

J I S K 6301 に従って、37℃のトルエン中
5 に加硫シートを浸漬し、次の式より有効網目鎖密度を算出した。

$$\nu \text{ (個 / cm}^3\text{)} = [\nu_R + \ln(1 - \nu_R) + \mu \nu_R^2] / -V_0 (\nu_R^{1/3} - \nu_R / 2)$$

ν_R : 膨潤した加硫ゴム中における膨潤した純ゴムの容積 (純ゴム容積 + 吸収した溶剤の容積)
10 に対する純ゴムの容積分率

μ : ゴム-溶剤間の相互作用定数 (0.49)

V_0 : 溶剤の分子容

ν (個 / cm^3) : 有効網目鎖濃度。純ゴム 1 cc
15 中の有効網目鎖の数。

(4) 圧縮永久歪み

J I S に準拠し、圧縮永久歪み C_s を求めた。尚、170℃×25分加硫したサンプルを使用し、100トン電気プレスで求めた。

20 (5) 老化特性

J I S K 6301 に従い、加硫シートを175℃のオープン中に168時間入れて老化させた後、測定温度25℃、引張速度500mm/分の条件で引張試験を行ない、加硫シートの破断時の伸びと強度を測定し、引
25 張強さ保持率 $A_R(T_B)$ と、伸び保持率 $A_R(E_B)$ を

算出した。また、硬さの変化 A_H も求めた。

(6) 成形加工性

(a) ロール加工性

上記方法により混練した混練物を室温で24時間放置
5 した。この混練物1.5kgを8インチオープンロール
を用いてロール温度50℃、ロール間隙5mmに保ち、
ロールへの巻き付きの様子を観察し、ロール加工性とし
て5段階評価した。

[5段階評価]

10 5…ゴムバンドがロールに完全に密着しており、バン
ドがスムーズに回転している。

4…ロールの頂点からバンクの間で、バンドがロール
表面からときどき離れる。

15 3…ロールの頂点からバンクの間で、バンドがロール
表面から離れる。

2…ロール表面にバンドが密着せず、手を添えないと
ロール加工できない。

1…ロール表面にバンドが全く密着せずに垂れ下がり、
手を添えないとロール加工できない。

20 (b) 押出加工性

上記方法により混練した混練物を室温で24時間放置
した。この混練物を50ミリ押出機を用いて、下記の条
件で押出し、押出加工性の指標として押出肌の5段階評
価を行なった。

25 [押出条件]

$L / D = 14$, 50 ミリ押出機、モディファイ・ガー
ペダイを使用

押出温度：シリンダー後／シリンダー前／ヘッド
= 60 °C / 70 °C / 80 °C

5 [5 段階評価]

5 … 表面凸凹が全くなく、光沢が良好

4 … 表面凸凹がほとんどなく、光沢なし

3 … 表面凸凹が僅かにあり、光沢なし

2 … 表面凸凹があり、光沢なし

10 1 … 表面に大きな凸凹があり、光沢全くなし

結果を表 3 に示す。

実施例 1 1

実施例 1 0 において、実施例 1 のエチレン・プロピレ
ン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体ゴム (1)
15 の代わりに、下記のエチレン・プロピレン・5 - ビニル
- 2 - ノルボルネン共重合体ゴム (実施例 2) を用いた
以外は、実施例 1 0 と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネ
ン共重合体ゴム (実施例 2) :

20 エチレン／プロピレン (モル比) = 75 / 25

135 °C デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta] = 1.$

83 dl / g

ヨウ素価 = 10.9

結果を表 4 に示す。

25 実施例 1 2

実施例 10 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (1) の代わりに、下記のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (実施例 3) を用いた
5 以外は、実施例 10 と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (実施例 3) :

エチレン / プロピレン (モル比) = 74 / 26

135 °C デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta] = 1.$

10 75 dl / g

ヨウ素価 = 18.4

結果を表 4 に示す。

実施例 13

実施例 10 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (1) の代わりに、下記のエチレン・1-ブテン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (実施例 4) を用いた
15 以外は、実施例 10 と同様に行なった。

エチレン・1-ブテン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (実施例 4) :

エチレン / 1-ブテン (モル比) = 81 / 19

135 °C デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta] = 2.$

62 dl / g

ヨウ素価 = 5.4

25 結果を表 4 に示す。

実施例 1 4

実施例 1 0 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (1) の代わりに、下記のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (実施例 5) を用いた
5 以外は、実施例 1 0 と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (実施例 5) :

エチレン / プロピレン (モル比) = 75 / 25
10 135 °C デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta] = 2.0$
01 dl / g

ヨウ素価 = 8. 0

結果を表 4 に示す。

実施例 1 5

15 実施例 1 0 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (1) の代わりに、下記のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (実施例 6) を用いた
20 以外は、実施例 1 0 と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (実施例 6) :

エチレン / プロピレン (モル比) = 75 / 25
135 °C デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta] = 2.8$
01 dl / g

25 ヨウ素価 = 8. 5

結果を表 4 に示す。

実施例 16

実施例 10 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (1) の代わりに、下記のエチレン・プロピレン・5-メチレン-2-ノルボルネン共重合体ゴム (実施例 7) を用いた以外は、実施例 10 と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・5-メチレン-2-ノルボルネン共重合体ゴム (実施例 7) :

10 エチレン / プロピレン (モル比) = 74 / 26

135 °C デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta] = 1.91 \text{ dl/g}$

91 dl / g

ヨウ素価 = 7.8

結果を表 4 に示す。

15 比較例 9

実施例 10 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (1) の代わりに、下記のエチレン・プロピレン・DCPD 共重合体ゴム (比較例 1) を用いた以外は、実施例 10 と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・DCPD 共重合体ゴム (比較例 1) :

エチレン / プロピレン (モル比) = 66 / 34

135 °C デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta] = 1.85 \text{ dl/g}$

25 85 dl / g

ヨウ素価 = 12.0

結果を表4に示す。

比較例10

実施例10において、実施例1のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム(1)の代わりに、下記のエチレン・プロピレン・ENB共重合体ゴム(比較例2)を用いた以外は、実施例10と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・ENB共重合体ゴム(比較例2) :

エチレン/プロピレン(モル比) = 66/34

135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ = 1.

98 d l / g

ヨウ素価 = 13.0

結果を表4に示す。

比較例11

実施例10において、実施例1のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム(1)の代わりに、下記のエチレン・1-ブテン・DCPD共重合体ゴム(比較例3)を用いた以外は、実施例10と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・DCPD共重合体ゴム(比較例3) :

エチレン/1-ブテン(モル比) = 89/11

135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ = 1.

$$2 \text{ dl} / \text{g}$$

$$\text{ヨウ素価} = 10.0$$

結果を表 4 に示す。

比較例 12

5 実施例 10 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (1) の代わりに、下記のエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム (比較例 4) を用いた以外は、実施例 10 と同様に行なった。

10 エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム (比較例 4) :

$$\text{エチレン} / \text{プロピレン (モル比)} = 66 / 34$$

$$135^\circ\text{C} \text{ デカリン 中で測定した極限粘度 } [\eta] = 2.$$

$$73 \text{ dl} / \text{g}$$

$$15 \text{ ヨウ素価} = 22.0$$

結果を表 4 に示す。

比較例 13

実施例 10 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (1) の代わりに、下記のエチレン・プロピレン・DCPD 共重合体ゴム (比 5) を用いた以外は、実施例 10 と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・DCPD 共重合体ゴム (比較例 5) :

$$25 \text{ エチレン} / \text{プロピレン (モル比)} = 67 / 33$$

1 3 5 °C デカリン 中 で 測 定 し た 極 限 粘 度 $[\eta] = 2.$

0 2 d l / g

ヨウ素価 = 1 0 . 0

結果を表 4 に示す。

5 比較例 1 4

実施例 1 0 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体ゴム (1) の代わりに、下記のエチレン・プロピレン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン共重合体ゴム (比較例 6) を用いた以外は、実施例 1 0 と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン共重合体ゴム (比較例 6) :

エチレン / プロピレン (モル比) = 7 9 / 2 1

1 3 5 °C デカリン 中 で 測 定 し た 極 限 粘 度 $[\eta] = 2.$

15 6 2 d l / g

ヨウ素価 = 1 1 . 0

結果を表 4 に示す。

比較例 1 5

実施例 1 0 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体ゴム (1) の代わりに、下記のエチレン・プロピレン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体ゴム (比較例 7) を用いた以外は、実施例 1 0 と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体ゴム (比較例 7) :

エチレン／プロピレン（モル比）＝ 5 9 ／ 4 1

1 3 5 °C デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ ＝ 2 .

6 4 d l ／ g

ヨウ素価 ＝ 2 . 6

5 結果を表 4 に示す。

比較例 1 6

実施例 1 0 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体ゴム（1）の代わりに、下記のエチレン・プロピレン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体ゴム（比較例 8）を用いた
10 以外は、実施例 1 0 と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体ゴム（比較例 8）：

エチレン／プロピレン（モル比）＝ 7 4 ／ 3 6

15 1 3 5 °C デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ ＝ 2 .

2 6 d l ／ g

ヨウ素価 ＝ 0 . 3

結果を表 4 に示す。

実施例 1 7

20 実施例 1 0 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体ゴム（1）の代わりに、下記のエチレン・プロピレン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体ゴムを用いた以外は、実施例 1 0 と同様に行なった。

25 エチレン・プロピレン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン

ン共重合体ゴム（実施例 8）：

エチレン／プロピレン（モル比）＝ 7 4 ／ 3 6

1 3 5 °C デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta] = 1.$

9 7 d l / g

5 ヨウ素価＝ 3. 1

結果を表 4 に示す。

実施例 1 8

実施例 1 0 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・5－ビニル－2－ノルボルネン共重合体ゴム（1）
10 の代わりに、下記のエチレン・プロピレン・5－ビニル－2－ノルボルネン共重合体ゴム（実施例 9）を用いた
以外は、実施例 1 0 と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・5－ビニル－2－ノルボルネン共重合体ゴム（実施例 9）：

15 エチレン／プロピレン（モル比）＝ 7 4 ／ 3 6

1 3 5 °C デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta] = 1.$

8 6 d l / g

ヨウ素価＝ 3. 8

結果を表 4 に示す。

20

25

表 3

	触媒	Al /V	Al(Et) ₂ Cl/Al (Et) 1.5 Cl 1.5	重合 温度 (°C)	重合 圧力 (kgf/ cm ²)	触媒 フィード (mM/h)	ノルボル ネン 化合物	ノルボル ネン 化合物 フィード (g/h)
実施例	VOC1 ₃ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	6	5/1	40	6.8	3.2	VNB	320
	VOC1 ₃ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	6	5/1	40	6.5	4.8	VNB	480
	VOC1 ₃ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	6	5/1	40	7.0	7.4	VNB	800
	VOC1 ₃ -Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	6	-	35	4.9	1.4	VNB	280
	VO(OEt)Cl ₂ -Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	7	-	40	5.5	3.8	VNB	380
	VO(OEt)Cl ₂ -Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	7	-	40	5.5	4.0	VNB	400
	VOC1 ₃ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	6	5/1	40	6.8	3.3	MND	310
	VOC1 ₃ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	6	5/1	40	6.8	1.8	VNB	120
	VO(OEt)Cl ₂ -Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	6	-	40	3.2	4.0	VNB	380
比較例	VOC1 ₃ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	6	7/2	45	6.3	7.5	DCPD	480
	VOC1 ₃ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	6	5/1	45	6.5	6.5	ENB	350
	VO(OEt)Cl ₂ -Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	8	-	60	5.0	5.0	DCPD	400
	VOC1 ₃ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	6	5/2	40	6.3	4.4	ENB	620
	VO(OEt)Cl ₂ -Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	7	-	35	7.5	5.0	DCPD	400
	VO(OEt)Cl ₂ -Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	7	-	45	6.3	3.5	ENB	320
	VOC1 ₃ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	6	5/2	45	6.7	6.6	VNB	90
	VOC1 ₃ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	6	5/1	40	6.8	9.0	VNB	0

VNB : 5-ビニル-2-ノルボルネン
 DCPD : ジシクロペンタジエン
 ENB : 5-エチリデン-2-ノルボルネン
 MND : 5-メチレン-2-ノルボルネン

表 3 (つづき)

	α-オリフィン	α-オリフィン -177/177 71-71 (kg/h)	H ₂ (NL/h)	収量 (kg/h)	α-オリフィン 含量 (wt %)	[η] (dl/g)	I V (g/100g)	γ ₂ /γ ₁	有効網目鎖 密度 (×10 ¹⁹ 個/cm ³)	10 ⁻¹⁹ ×Log (γ ₂ /γ ₁)	キシレン 不溶解分 (%)
実施例											
1	7-αt-βγ	3.7/8.8	40	4.2	7.4	1.89	7.5	115.8	29.7	0.069	0.1
2	7-αt-βγ	3.7/8.0	50	4.5	7.5	1.83	10.9	145.1	31.8	0.068	0.1
3	7-αt-βγ	3.5/8.4	40	4.8	7.4	1.75	18.4	495.5	41.2	0.065	0.1
4	7-βγ	3.9/24	0	2.0	8.1	2.62	5.4	63.3	28.9	0.062	0.3
5	7-αt-βγ	3.6/3.0	130	4.2	7.5	2.01	8.0	338.5	27.4	0.092	12.5
6	7-αt-βγ	3.6/3.0	40	4.2	7.5	2.81	8.5	270.8	35.7	0.094	18.1
7	7-αt-βγ	3.7/8.8	40	4.1	7.4	1.91	7.8	110.2	28.5	0.072	0.1
8	7-αt-βγ	3.8/9.2	30	4.4	7.4	1.97	3.1	53.1	19.1	0.090	0.1
9	7-αt-βγ	3.6/8.9	140	4.2	7.5	1.86	3.8	1100.0	20.1	0.198	0.1
比較例											
1	7-αt-βγ	3.2/9.3	12	4.5	6.6	1.85	12	54.6	14.0	0.124	
2	7-αt-βγ	3.2/9.5	7	4.8	6.6	1.98	13	27.7	14.2	0.102	
3	7-βγ	6.1/13.2	40	4.2	8.9	1.2	10	29.4	10.9	0.135	
4	7-αt-βγ	3.8/16.0	3	5.1	6.6	2.73	22	25.5	19.0	0.075	
5	7-αt-βγ	3.3/8.5	10	4.6	6.7	2.02	10	81.7	18.4	0.104	
6	7-αt-βγ	3.8/3.0	5	4.4	7.9	2.62	11	17.8	22.8	0.055	
7	7-αt-βγ	2.8/12.5	4	4.6	5.9	2.64	2.6	136.7	13.1	0.163	
8	7-αt-βγ	3.9/9.5	20	3.9	7.4	2.26	0	20	5.6	0.232	0.1

VNB: 5-ビニル-2-ノルボルネン ENB: 5-エチリデン-2-ノルボルネン
DCPD: ジシクロペンタジエン

表 4

	三井DCP 40C (重量部)	サンエステル EG (重量部)	架橋密度 ($\times 10^{19}$ 個/ cm^3)	M ₅₀ (MPa)	T _g (MPa)
実施例					
10	4	2	9.0	1.5	12.5
11	4	2	12.0	1.8	11.5
12	4	2	16.5	1.9	11.0
13	4	2	12.0	2.0	14.8
14	4	2	10.8	1.3	12.8
15	4	2	15.3	1.6	13.8
16	4	2	8.9	1.4	13.8
17	4	2	7.2	1.2	14.5
18	4	2	7.8	1.2	8.5
比較例					
9	4	2	4.5	1.0	13.8
10	4	2	4.4	1.0	14.5
11	4	2	3.8	2.3	15.8
12	4	2	6.8	1.1	13.5
13	4	2	7.2	1.2	13.8
14	4	2	7.8	1.2	13.8
15	4	2	4.5	1.0	14.2
16	4	2	2.3	0.8	14.3

VNB : 5-ビニル-2-ノルボルネン DCPD : ジシクロペンタジエン
 ENB : 5-エチリデン-2-ノルボルネン

表 4 (つづき)

	E _B (%)	H _A	C _S (%)	耐 熱 老 化 性			ロ加 工性	押加 工性
				A _H	A _R (T _B) (%)	A _R (E _B) (%)		
実施例								
10	270	70	19	+12	88	65	5	5
11	200	70	18	+14	85	57	5	5
12	140	71	13	+16	79	48	5	5
13	210	72	12	+7	110	80	4	4
14	230	66	14	+10	89	62	5	5
15	190	69	12	+12	85	64	4	4
16	280	70	19	+12	85	63	5	5
17	490	67	30	+10	85	75	5	5
18	450	65	31	+10	82	72	5	5
比較例								
9	520	68	38	+8	48	39	5	5
10	540	68	39	+9	45	38	5	5
11	650	82	43	+8	56	45	4	5
12	490	68	31	+15	43	35	3	4
13	470	68	30	+12	44	28	4	4
14	450	72	31	+10	50	51	2	2
15	510	67	37	+8	88	70	5	5
16	820	66	50	+6	75	90	5	5

VNB : 5-ビニル-2-ノルボルネン DCPD : ジシクロペンタジエン
 ENB : 5-エチリデン-2-ノルボルネン

実施例 19 ~ 27 及び 比較例 17 ~ 20

実施例 1 において、重合条件を表 5 のとおり変えることにより、異なる性状の共重合体を得た。得られた共重合体を実施例 1 と同様に評価した。重合条件、共重合体を表 5 に示す。

実施例 28

実施例 19 のエチレン・プロピレン・5-ビニル-ノルボルネン共重合体：

エチレン／プロピレン(モル比) = 68 / 32

135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta] = 2$.

6 dl / g

ヨウ素価 = 5

- 5 を用いて、第1表に示す配合剤を1.7リットル容量の
パンバリーミキサーを用いて、140～150℃の温度
で5分間混練し、配合物(1)を得た。

次に、上記配合物(1)を8インチオープンロール
[日本ロール(株)製]に巻付け、このオープンロール
10 上で第2表に示す配合処方になるように配合剤を添加し、
3分間混練して配合物(2)を得た後、配合物(2)を
シート出しして厚さ3mmで未架橋シートを得た。この
ときのロール表面温度は、前ロールが50℃、後ロール
が60℃であった。

- 15 上記のようにして得られた未架橋シートを、熱空気式
ギアオープン内に入れて170℃で30分保持し、厚さ
2mmの架橋シートを得た。

得られた架橋シートは、引張特性、老化特性の試験に
供した。また、上記未架橋シートを架橋表面のケズレ性
20 の試験に供し、未架橋の配合物をキシレンの抽出溶液の
濁度の試験に供した。

これらの試験方法の内、実施例10に記載以外のもの
は、次の通りである。

架橋シート表面のケズレ：

- 25 未架橋ゴム組成物のシートを、ギヤー式老化試験機で



170℃×30分間熱空気架橋させた後取り出し、直後にHBの鉛筆で架橋表面を引っ掻き、ケズレ状態を肉眼で観察した。

A：ケズレが全くないもの

5 B：ケズレがほんの僅かであるもの

C：ケズレが少ないもの

D：ケズレが甚だしいもの

抽出キシレン溶液の濁度：

架橋物のキシレンによる抽出溶液の濁度を下記のようにして測定して、これを架橋シート表面の架橋度すなわち表面粘着性の指標とした。

未架橋の配合物を厚さ2mmのシートに分出しし、この未架橋シートから4cm×5cmの大きさの試験片を打ち抜き、この試験片を170℃で30分間熱空気架橋した。

次いで、得られた架橋ゴム試験片を25℃のキシレン中に48時間浸漬した後、キシレン溶液の濁度を三菱化成(株)製の商品名SEP-PT-5010の濁度計を用いて測定した。

20 結果を第6表に示す。

実施例29

実施例28において、有機過酸化物(B)として化薬アクゾ(株)製のキャクミルAD-40C(商標)を用いた以外は、実施例28と同様に行なった。

25 結果を第6表に示す。



実施例 30

実施例 28 において、実施例 19 のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴムの代わりに下記のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム（実施例 20）を用いた以外は、実施例 28 と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム（実施例 20）：

エチレン／プロピレン（モル比）＝74／26

135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ ＝2.

2dl／g

ヨウ素価＝5

結果を第6表に示す。

実施例 31

実施例 28 において、実施例 19 のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴムの代わりに下記のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム（実施例 21）を用いた以外は、実施例 28 と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム（実施例 21）：

エチレン／プロピレン（モル比）＝74／26

135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ ＝2.

2dl／g

ヨウ素価＝10

結果を第 6 表に示す。

実施例 3 2

実施例 2 8 において、実施例 1 9 のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴムの代わりに下記のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム（実施例 2 2）を用い、かつ有機過酸化物および架橋助剤の配合量をそれぞれ 2 重量部、1.1 重量部にした以外は、実施例 2 8 と同様に行なった。エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム（実施例 2 2）：

エチレン／プロピレン（モル比）＝ 7 4 ／ 2 6

1 3 5 °C デカリン中で測定した極限粘度 [η] ＝ 2.

2 d l / g

ヨウ素価 ＝ 1 5

結果を第 6 表に示す。

実施例 3 3

実施例 2 8 において、実施例 1 9 のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴムの代わりに下記のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム（実施例 2 3）を用い、かつ有機過酸化物および架橋助剤の配合量をそれぞれ 2 重量部、1.1 重量部にした以外は、実施例 2 8 と同様に行なった。エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム（実施例 2 3）：

エチレン／プロピレン（モル比）＝ 7 4 ／ 2 6

1 3 5 °C デカリン 中 で 測 定 し た 極 限 粘 度 $[\eta] = 1$.

2 d l / g

ヨウ素価 = 30

結果を第6表に示す。

5 実施例 3 4

実施例 2 8 において、実施例 1 9 のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴムの代わりに下記のエチレン・1-ブテン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム（実施例 2 4）を用い、かつ、有機過酸化
10 化物および架橋助剤の配合量をそれぞれ4重量部、2.3重量部にした以外は、実施例 2 8 と同様に行なった。エチレン・1-ブテン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム（実施例 2 4）：

エチレン / 1-ブテン（モル比） = 80 / 20

15 1 3 5 °C デカリン 中 で 測 定 し た 極 限 粘 度 $[\eta] = 3$.

0 d l / g

ヨウ素価 = 5

結果を第6表に示す。

実施例 3 5

20 実施例 2 8 において、実施例 1 9 のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴムの代わりに下記のエチレン・1-ヘキセン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム（実施例 2 5）を用い、かつ有機過酸化
25 化物および架橋助剤の配合量をそれぞれ4重量部、2.3重量部にした以外は、実施例 2 8 と同様に行なった。

エチレン・1-ヘキセン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム（実施例25）：

エチレン／1-ヘキセン（モル比）＝80／20

135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ ＝3.

5 0 d l / g

ヨウ素価＝5

結果を第6表に示す。

実施例36

実施例28において、実施例19のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴムの代わりに下記のエチレン・1-オクテン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム（実施例26）を用い、かつ有機過酸化

10 物および架橋助剤の配合量をそれぞれ4重量部、2.3重量部にした以外は、実施例28と同様に行なった。

15 エチレン・1-オクテン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム（実施例26）：

エチレン／1-オクテン（モル比）＝80／20

135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ ＝3.

0 d l / g

20 ヨウ素価＝5

結果を第6表に示す。

実施例37

実施例28において、実施例19のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴムの代わりに下記のエチレン・プロピレン・5-メチレン-2-ノルボ

25

ルネン共重合体ゴム（実施例 27）を用い、かつ有機過
酸化物および架橋助剤の配合量をそれぞれ 4 重量部、2.
3 重量部にした以外は、実施例 28 と同様に行なった。
エチレン・プロピレン・5-メチレン-2-ノルボルネン共
5 重合体ゴム（実施例 27）：

エチレン／プロピレン（モル比）＝ 80 / 20

135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ = 3.

0 dl / g

ヨウ素価 = 5

10 結果を第 6 表に示す。

比較例 21

実施例 28 において、実施例 19 のエチレン・プロピ
レン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴムの代わり
に下記のエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノル
15 ボルネン共重合体ゴム（比較例 17）を用いた以外は、
実施例 28 と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネ
ン共重合体ゴム（比較例 17）：

エチレン／プロピレン（モル比）＝ 66 / 34

20 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ = 2.

2 dl / g

ヨウ素価 = 13

結果を第 6 表に示す。

比較例 22

25 実施例 28 において、実施例 19 のエチレン・プロピ

レン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴムの代わりに下記のエチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体ゴム（比較例18）を用いた以外は、実施例28と同様に行なった。

5 エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体ゴム（比較例18）：

エチレン／プロピレン（モル比）＝66／34

135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ ＝2.

2 dl / g

10 ヨウ素価＝10

結果を第6表に示す。

比較例23

実施例28において、実施例19のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム（1）の
15 代わりに下記のエチレン・プロピレン共重合体ゴム（比較例19）を用いた以外は、実施例28と同様に行なった。

エチレン・プロピレン共重合体ゴム（比較例19）：

エチレン／プロピレン（モル比）＝70／30

20 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ ＝2.

4 dl / g

ヨウ素価＝0

結果を第6表に示す。

比較例24

25 実施例28において、実施例19のエチレン・プロピ

レン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム(1)の
代わりに下記のエチレン・プロピレン・5-ビニリデン-2-
ノルボルネン共重合体ゴム(比較例20)を用い、有
機過酸化物および架橋助剤の代わりにイオウ1.5重量
部、加硫促進剤として大内新興化学工業(株)製のノク
セラーM(商標)0.5重量部およびノクセラーTT
(商標)1.0重量部を用いた以外は、実施例28と同
様に行なった。

エチレン・プロピレン・5-ビニリデン-2-ノルボルネン
共重合体ゴム(比較例20)：

エチレン／プロピレン(モル比) = 74 / 26

135℃デカリン中で測定した極限粘度[η] = 2.

2 dl / g

ヨウ素価 = 15

結果を第6表に示す。

20

25

表 5

	触媒	Al /V	Al(Et) ₂ Cl/Al (Et) 1.5 Cl 1.5	重合 温度 (°C)	重合 圧力 (kgf/ cm ²)	触媒 フィード (mM/h)	ノルボル ネン 化合物	ノルボル ネン 化合物 フィード (g/h)
実施例								
19	VOC1 ₃ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	6	4/1	40	6.5	48	VNB	480
20	VOC1 ₃ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	6	5/1	40	6.8	48	VNB	480
21	VOC1 ₃ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	6	5/1	40	6.5	48	VNB	480
22	VOC1 ₃ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	7	5/1	35	6.4	65	VNB	280
23	VOC1 ₃ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	7	5/1	40	6.5	120	VNB	380
24	VOC1 ₃ -Al(Et) _{2.5} Cl _{1.5}	6	—	35	5.0	14	VNB	400
25	VOC1 ₃ -Al(Et) _{2.5} Cl _{1.5}	6	—	35	5.1	18	VNB	310
26	VOC1 ₃ -Al(Et) _{2.5} Cl _{1.5}	6	—	35	4.9	16	VNB	120
27	VOC1 ₃ -Al(Et) _{2.5} Cl _{1.5}	6	—	40	5.3	14	MNB	380
比較例								
17	VOC1 ₃ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	6	5/1	45	6.5	65	ENB	480
18	VOC1 ₃ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	6	7/2	45	6.5	75	DCPD	350
19	VOC1 ₃ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	6	5/2	40	6.5	65	VNB	400
20	VOC1 ₃ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	7	5/1	40	6.4	65	EPR	620

VNB : 5-ビニル-2-ノルボルネン ENB : 5-エチリデン-2-ノルボルネン

DCPD : ジシクロペンタジエン

5

表 5 (つづき)

	α -オレ フィン	1fl γ / α -fl γ 7i-t (kg/h)	H ₂ (NL /h)	収量 (kg /h)	有効網目鎖 密度 ν ($\times 10^{19}$ 個 /cm ³)	$10^{-19} \times \text{Log}$ (72/ 71) / ν
実施例						
17	7'nt'v γ	3.7/8.8	50	4.5	14.2	0.102
18	7'nt'v γ	3.7/8.0	50	4.5	14.0	0.124
19	7'nt'v γ	3.7/8.0	50	4.5	18.5	0.095
20	7'nt'v γ	3.5/8.4	40	4.8	35.8	0.065
21	7'nt'v γ	3.2/8.0	60	4.6	65.2	0.065
22	7'f γ -1	3.9/24	1	2.0	28.9	0.062
23	8'f γ -1	3.9/40	1	2.1	27.5	0.063
24	9'f γ -1	3.9/50	1	2.1	28.5	0.061
25	7'nt'v γ	3.4/8.0	1	2.2	28.5	0.063
比較例						
17	7'nt'v γ	3.2/9.5	7	4.8	14.0	0.124
18	7'nt'v γ	3.2/9.3	12	4.5	14.2	0.102
19	7'nt'v γ	3/12	25	4.5	10.9	0.135
20	7'nt'v γ	3.5/8	40	4.8	19.0	0.075

VNB: 5-ビニル-2-ノルボルネン

ENB: 5-エチリデン-2-ノルボルネン

DCPD: ジシクロペンタジエン

20

25

5

10

15

20

25

表 6

実 施 例		2 8	2 9	3 0	3 1	3 2	3 3	3 4	3 5	3 6	3 7
組 成	共重合体ゴム	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-
	エチレン-プロピレン-VNB共重合体ゴム	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	エチレン-プロピレン-VNB共重合体ゴム	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-
	エチレン-プロピレン-VNB共重合体ゴム	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
	エチレン-プロピレン-VNB共重合体ゴム	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
	エチレン-プロピレン-VNB共重合体ゴム	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-
	エチレン-1-ブテン-VNB共重合体ゴム	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-
	エチレン-1-ヘキセン-VNB共重合体ゴム	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
	エチレン-1-オクテン-VNB共重合体ゴム	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
	エチレン-1-ブテン-MNB共重合体ゴム	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
架橋助剤		7	-	7	7	2	2	4	4	4	4
シグマ-1-ナトリウム、三井D C P-40C (商標)		-	7	-	-	-	-	-	-	-	-
架橋助剤		4	4	4	4	1.1	1.1	2.3	2.3	2.3	2.3
ゴ ム 物 性	常態	15.4	15.2	12.8	11.5	11.1	10.5	17.5	18.2	18.8	18.5
	TB [MPa]	420	480	180	150	280	180	180	185	185	200
	EB [%]	8 5	8 1	8 2	7 9	6 8	6 0	8 3	8 5	8 6	8 4
	引張強さ保持率AB (TB) [%]	8 2	8 3	7 9	7 8	7 0	6 8	8 2	8 1	8 4	7 8
	175°C×168hrs 伸び保持率AB (EB) [%]	C	C	B	B	B~A	B~A	B~A	B~A	B~A	B~A
	表面のケズレ性	2.2	2.4	1.5	1.3	0.8	0.9	0.6	0.5	0.5	0.4
キシロソル溶液の濁度											

VNB 5-ビニル-2-ノルボルネン
MNB 5-メチレン-2-ノルボルネン

表 6 (続き)

比較例			17	18	19	20
5	組成要素部	共重合体ゴム	-	-	-	-
		エチレン-プロピレン-ENB共重合体ゴム	-	-	-	-
		エチレン-プロピレン-ENB共重合体ゴム	100	-	-	-
		エチレン-プロピレン-ENB共重合体ゴム	-	-	-	-
		エチレン-プロピレン-DCPD共重合体ゴム	-	-	-	-
		エチレン-プロピレン-DCPD共重合体ゴム	-	100	-	-
		エチレン-プロピレン-1,4HD共重合体ゴム	-	-	-	-
		エチレン-プロピレン-1,4HD共重合体ゴム	-	-	-	-
		エチレン-プロピレン-VNB共重合体ゴム	-	-	100	-
		エチレン-プロピレン-VNB共重合体ゴム	-	-	-	100
10	ジクミハ-特特、温度40%、三井DCP-40C(商標) 架橋助剤		7 4	7 4	7 4	- -
	イオウ		-	-	-	1.5
	加硫促進剤 ノクセラーM(商標) ノクセラーTT(商標)		- -	- -	- -	0.5 1.0
15	ゴム物性	常態 TB [MPa]	12.2	13.1	11.8	18.5
		EB [%]	270	250	200	200
	耐熱老化性	引張強さ保持率AR(TB) [%]	72	65	85	8
		伸び保持率AR(EB) [%]	72	62	81	6
	175℃×168hrs					
	表面のケズレ性		D	D	D	A
20	キシリ溶液の濁度		5.8	4.1	3.5	0.2

VNB: 5-ビニル-2-ノルボルネン

MNB: 5-メチレン-2-ノルボルネン

DCPD: ジシクロペンタジエン

1,4HD: 1,4-ヘキサジエン

第 6 表より判るように、本発明の実施例は、いずれも架橋物表面のケズレが少なく、キシレン溶液の濁度も低く、かつ、老化後の架橋ゴムの引張強度保持率および伸び保持率が 60 % を超える優れた耐熱老化性を示している。

10

15

20

25



請 求 の 範 囲

1. 以下の要件①乃至⑤を同時に満足するエチレン
 (a) と炭素原子数 3 ～ 20 の α -オレフィン (b) と
 5 ノルボルネン骨格を有する非共役ポリエン (c) とから
 誘導されることを特徴とする非結晶性ないし低結晶性の
 エチレンランダム共重合体：

① エチレン (a) と α -オレフィン (b) とのモル比
 [(a) / (b)] が 40 / 60 ～ 95 / 5 の範囲にあ
 10 り、

② 非共役ポリエン (c) の含量が共重合体としてのヨウ
 素価で 0.5 ～ 50 (g / 100 g) の範囲にあり、

③ 共重合体 100 g に対しジクミルパーオキサイド 0.
 01 mol を用いて 170 °C × 10 分間プレス架橋した
 15 ときの有効網目鎖密度 ν が 1.5×10^{20} 個 / cm^3 以
 上であり、

④ 100 °C でのメルトフローカーブから求めたずり応力
 $0.4 \times 10^6 \text{ dyn} / \text{cm}^2$ を示すときのずり速度 γ_1
 とずり応力 $2.4 \times 10^6 \text{ dyn} / \text{cm}^2$ を示すとき
 20 のずり速度 γ_2 の比 γ_2 / γ_1 と上記有効網目鎖密度 ν
 とが一般式 [I]

$$0.04 \times 10^{-19} \leq \text{Log} (\gamma_2 / \gamma_1) / \nu \leq 0.20 \times 10^{-19} \quad [I]$$

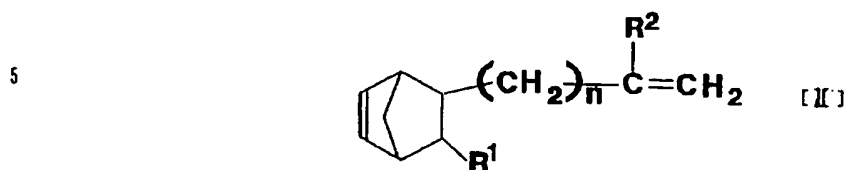
で表される関係にあり、且つ

25 ⑤ 135 °C デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、0.

5 ～ 1 0 d 1 / g の範囲内にあること。

2. 非共役ポリエン (c) が下記式 [II]

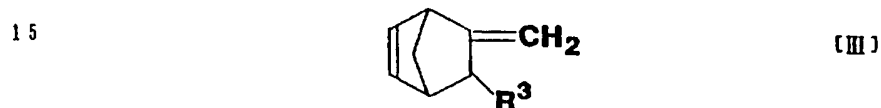
【化 1】



10 式中、n は 0 ～ 1 0 の整数であり、R¹ は水素または炭素原子数 1 ～ 1 0 のアルキル基であり、R² は水素原子または炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基である、

及び / または下記式 [III]

【化 2】

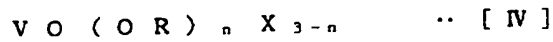


式中、R³ は水素または炭素原子数 1 ～ 1 0 のアルキル基である、

20 で表されるノルボルネン化合物である請求の範囲第 1 項に記載のエチレンランダム共重合体。

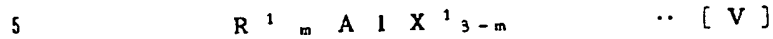
3. エチレン (a)、炭素数 3 ～ 2 0 の α-オレフィン (b) 及びノルボルネン骨格を有する非共役ポリエン (c) の共重合を、

25 下記式 [IV]



式中、R は炭化水素基、X はハロゲン、 $0 \leq n \leq 3$ 、

で表される可溶性バナジウム化合物及び下記式 [V]



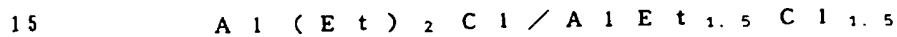
式中、 R^1 は炭化水素基、 X^1 はハロゲン、 $0 < m < 3$ 、

で表される有機アルミニウム化合物から成る触媒を用い、
重合温度 $30 \sim 60^\circ\text{C}$ 、重合圧力 $4 \sim 12 \text{ kgf/cm}^2$ 、エチレンと非共役ポリエンとの供給量（モル比）を

10 $0.01 \leq \text{非共役ポリエン} / \text{エチレン} \leq 0.2$

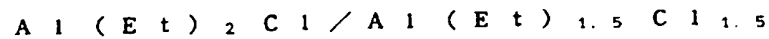
の範囲で行うことを特徴とする請求の範囲第1項に記載
のエチレン系ランダム共重合体の製造法。

4. 有機アルミニウム化合物が、



のモル比が $1/5$ 乃至 $10/1$ のブレンド物から成る請求
の範囲第3項記載の製造法。

5. 有機アルミニウム化合物が、



20 のモル比が $1/2$ 乃至 $8/1$ のブレンド物から成る請求
の範囲第3項記載の製造法。

6. 可溶性バナジウム化合物が、 VOCl_3 である請求
の範囲第4項または第5項記載の製造法。

7. 請求の範囲第1項または第2項記載の非結晶性ない

25 し低結晶性のエチレンランダム共重合体 (A) 100 重

量部と、有機過酸化物（B）0.05乃至10重量部と
を含有して成るゴム組成物。

5

10

15

20

25



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01815

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08F210/18, C08L23/16, C08F4/68

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08F210/16-18, C08L23/00-36, C08F4/68

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 55-137112, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), October 25, 1980 (25. 10. 80) & US, 4588794, A & DE, 2939410, A & GB, 2047254, A & FR, 2460969, A	1 - 7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

August 15, 1997 (15. 08. 97)

Date of mailing of the international search report

August 26, 1997 (26. 08. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.



国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 97/01815

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C08F210/18, C08L23/16, C08F4/68

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C08F210/16-18, C08L23/00-36, C08F4/68

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 55-137112, A (三井石油化学工業株式会社) 25. 10月. 1980 (25. 10. 80) & US, 4588794, A & DE, 2939410, A & GB, 2047254, A & FR, 2460969, A	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 08. 97

国際調査報告の発送日

26. 08. 97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

油科 壮一

4 J 9363

電話番号 03-3581-1101 内線 3459



(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08183813 A**

(43) Date of publication of application: **16 . 07 . 96**

(51) Int. Cl.

C08F 4/642
C08F210/02

(21) Application number: **06329142**

(71) Applicant: **MITSUBISHI CHEM CORP**

(22) Date of filing: **28 . 12 . 94**

(72) Inventor: **SUGANO TOSHIHIKO**

(54) **MANUFACTURE OF ETHYLENE COPOLYMER**

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce an ethylene copolymer having a high molecular weight without using methylalumoxane and without requiring any aromatic hydrocarbon solvents.

CONSTITUTION: An ethylene copolymer is produced by reacting ethylene with a 3-20C monoolefin and, if

required, a 4-20C polyene compound in the presence of a catalyst made up of a combination of the component (A), a compound of a transition metal of Group IVB to VIB of the Periodic Table of the Elements having at least one conjugated 5-membered ring ligand and the component (B), hexaisobutylalumoxane.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-183813

(43) 公開日 平成8年(1996)7月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/642	M F G			
210/02	M J H			

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平6-329142

(22) 出願日 平成6年(1994)12月28日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 菅 野 利 彦

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 エチレン系共重合体の製造法

(57) 【要約】

【目的】 高分子量のエチレン系共重合体を、メチルアルモキサンを用いることなく、芳香族炭化水素溶媒を要することなく製造する。

【構成】 エチレンと、C₃~₂₀のモノオレフィンと、必要に応じC₄~₂₀のポリエン化合物を、下記成分

(A) 及び (B) の組合せからなる触媒の存在下に製造する。

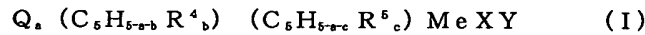
成分 (A) : 共役五員環配位子を少なくとも1個有する周期律表IVB~VIB族遷移金属化合物

成分 (B) : ヘキサイソブチルアルモキサン

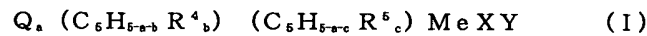


【特許請求の範囲】

【請求項1】エチレンと炭素数3～20のモノオレフィンとを触媒の存在下に共重合させてエチレン系共重合体を製造する方法であって、該触媒が下記の成分(A)および成分(B)を組合せたものであることを特徴とする、エチレン系共重合体の製造法。



〔ここで、 $(C_5H_{5-a}R^4)_b$ 、 $(C_5H_{5-a}R^5)_c$ および $(C_5H_{5-d}R^6)_d$ は、それぞれ、M^eに配位する共役五員環配位子を示す。Qは、二つの共役五員環配位子間を架橋する結合性基を示す。Sは、共役五員環配位子とZ基を架橋する結合性基を示す。Meは、周期律表IVB～VIB族の遷移金属を示す。XおよびYは、それぞれ、水素、ハロゲン基、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1～20のリン含有炭化水素基または炭素数1～20のケイ素含有炭化水素を示す。Zは、酸素、イオウ、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～12のチオアルコキシ基、炭素数1～40のケイ素含有炭化水素基、炭素数1～40の窒素含有炭化水素基または炭素数1～40のリン含有炭化水素基を示す。R⁴、R⁵ および R⁶ は、それぞれ、炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数1～24のケイ素含有炭化水素基、炭素数1～18のリン含有炭化水素基、炭素数1～18の窒素含有炭化水素基または炭素数1～18のホウ素含有炭化水素基を示す。aは、0または1を示す。b、c および d は、aが0のときは $0 \leq b \leq 5$ 、 $0 \leq c \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 5$ を、a※



〔ここで、 $(C_5H_{5-a}R^4)_b$ 、 $(C_5H_{5-a}R^5)_c$ および $(C_5H_{5-d}R^6)_d$ は、それぞれ、M^eに配位する共役五員環配位子を示す。Qは、二つの共役五員環配位子間を架橋する結合性基を示す。Sは、共役五員環配位子とZ基を架橋する結合性基を示す。Meは、周期律表IVB～VIB族の遷移金属を示す。XおよびYは、それぞれ、水素、ハロゲン基、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1～20のリン含有炭化水素基または炭素数1～20のケイ素含有炭化水素を示す。Zは、酸素、イオウ、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～12のチオアルコキシ基、炭素数1～40のケイ素含有炭化水素基、炭素数1～40の窒素含有炭化水素基または炭素数1～40のリン含有炭化水素基を示す。R⁴、R⁵ および R⁶ は、それぞれ、炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数1～24のケイ素含有炭化水素基、炭素数1～18のリン含有炭化水素基、炭素数1～18の窒素含有炭化水素基または炭素数1～18のホウ素含有炭化水素基を示す★50

*成分(A)：共役五員環配位子を少なくとも1個有する周期律表IVB～VIB族遷移金属化合物、

成分(B)：ヘキサイソブチルアルモキサン。

【請求項2】成分(A)の化合物が、下式(I)および(または)下式(II)で示される化合物である、請求項1に記載のエチレン系共重合体の製造法。

※が1のときは $0 \leq b \leq 4$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ を示す。]

【請求項3】成分(A)の化合物が、式(I)で示される化合物である、請求項2に記載のエチレン系共重合体の製造法。

【請求項4】モノオレフィンが炭素数3～10のモノオレフィンである、請求項1～3のいずれか1項に記載のエチレン系共重合体の製造法。

【請求項5】エチレンと炭素数3～20のモノオレフィンと炭素数4～20のポリエン化合物とを触媒の存在下に共重合させてエチレン系共重合体を製造する方法であって、該触媒が下記の成分(A)および成分(B)を組合せたものであることを特徴とする、エチレン系共重合体の製造法。

成分(A)：共役五員環配位子を少なくとも1個有する周期律表IVB～VIB族遷移金属化合物、

成分(B)：ヘキサイソブチルアルモキサン。

【請求項6】成分(A)の化合物が、下式(I)および(または)下式(II)で示される化合物である、請求項5に記載のエチレン系共重合体の製造法。

★す。aは、0または1を示す。b、c および d は、aが0のときは $0 \leq b \leq 5$ 、 $0 \leq c \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 5$ を、aが1のときは $0 \leq b \leq 4$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ を示す。]

【請求項7】成分(A)の化合物が、式(I)で示される化合物である、請求項6に記載のエチレン系共重合体の製造法。

【請求項8】モノオレフィンが炭素数3～10のモノオレフィンである、請求項5～7のいずれか1項に記載のエチレン系共重合体の製造法。

【請求項9】ポリエン化合物が炭素数4～12のポリエン化合物である、請求項5～8のいずれか1項に記載のエチレン系共重合体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】【発明の背景】

【産業上の利用分野】本発明は、エチレン系共重合体の製造法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、オレフィンの取り込みが均一で、しかも、高分子量を保持したエチレン系共重合体を効率良く製造する方法に関する



る。本発明によれば、高価なオレフィンの使用量を削減し、しかも、ベタツキの少ない高強度なエチレン系共重合体を効率良く製造することが可能になる。

【0002】

【従来の技術】メチルアルモキサンおよび遷移金属化合物を組み合わせてポリ α -オレフィンを製造する方法は良く知られている（特開昭58-45205号、同58-19309号、同60-35007号、同61-130314号、同62-230802号、同63-142004号、同63-234009号、同64-51408号および同64-66214号各公報）。しかし、これらの技術は、アルミニウム原子あたりの活性が低いため製造コストが高く、また多量のアルミニウムがオレフィン重合体中に残存してしまうために、工業上の問題があると思われる。

【0003】これらの問題を解決する目的で、種々の提案がなされている（特開昭61-211307号、同63-130601号、同64-16803号、特開平2-22308号および同2-167307号各公報）。これらの提案により、アルミニウムあたりの活性は多少改善されているが、このようなアルモキサンは溶解性が悪く、取り扱いにくい上にアルミニウムの除去が難しいため、オレフィン重合体の品質の低下や色相の悪化等の原因となっており、さらに改良が必要であると思われる。

【0004】別の提案として、メチルアルモキサンにその他の有機アルミニウム化合物等を共存させる方法がある（特開昭60-260602号、同60-130604号、同63-89506号、同63-178108号、同63-218707号、同64-9206号、特開平1-315407号、同2-22306号および同2-167310号各公報）。これらの提案によりメチルアルモキサンの使用量は低下しているが、いまだアルミニウムあたりの活性は不十分であり、さらに改善が望まれる。

【0005】一方、新たな試みとして、2種以上のアルキル基を保有するアルモキサン化合物からなるオレフィン重合用触媒成分が提案されている（特開平2-247201号、同2-250886号、同4-46906号、同4-26410号および同4-266910号各公報）。さらに、このようなアルモキサン化合物のアルキル基の一部が水素に変換されたアルモキサン化合物を用いる提案もある（特開平3-139503号公報）。しかし、このようなアルモキサン化合物は、いずれも会合度の高いものであって、高活性を保つためには多く使用する必要があり、そして芳香族系の溶媒にしか溶解しないため、工業上の制約が多い。

【0006】一方、重合体の低分子量化の試みとして、テトラアルキルアルモキサン化合物を使用する提案がなされている（特開平3-197514号公報）。このア

ルモキサン化合物は、脂肪族炭化水素溶媒にも容易に溶解する点で有利なものであるが、エチレン重合には活性が発現するもののプロピレン等の α -オレフィンの重合活性が著しく低いようであって、さらに改良が望まれる。

【0007】有機アルミニウム化合物と水以外の酸素供給化合物（例えば、ボロキシンのアルキルスズオキシド）との反応生成物の提案がなされている（特開平2-256686号、同4-304202号、同4-304203号および4-304206号各公報）。しかし、これらの方法で得られるものは、A1-O-A1結合をもつアルモキサンであり、上記と同様の問題を有すると思われる。

【0008】一方、アルモキサン化合物以外の有機アルミニウム化合物として、2価のアルコールや2価のアミンと有機アルミニウム化合物との反応物の提案がなされている（特開平3-62806号公報）。しかし、この反応による有機アルミニウム化合物は、メタロセン化合物と組合せた場合、通常著しく低い重合活性しか得ることができないので、メチルアルモキサンの代替化合物としては不十分であり、一層の改良が望まれる。

【0009】一方、エチレン/オレフィン共重合体をメチルアルモキサンと遷移金属化合物からなる触媒系で製造すると、 α -オレフィンの含量の増加とともに、分子量の低下を引きおこして工業的に有用な分子量を有する共重合体得られなかったり、あるいは、重合温度を下げた生産性の低い製造条件でしか目的の共重合体を得られない等の問題があつて、改良が望まれる。

【発明の概要】

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、上記の従来技術に見られた種々の問題点を解決することである。すなわち本発明は、分子量の高いエチレン/オレフィン共重合体を安価で、脂肪族炭化水素溶媒に可溶な助触媒成分を用いて、製造する方法を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

<要旨>本発明は、上記の問題点を解決するために検討を行なった結果なされたものである。

【0012】すなわち、本発明によるエチレン系共重合体の製造法は、エチレンと炭素数3~20のモノオレフィンとを触媒の存在下に共重合させてエチレン系共重合体を製造する方法であつて、該触媒が下記の成分(A)および成分(B)を組合せたものであること、を特徴とするものである。

成分(A)：共役五員環配位子を少なくとも1個有する周期律表IVB~VIB族遷移金属化合物、

成分(B)：ヘキサイソブチルアルモキサン。

【0013】本発明によるもう一つのエチレン系共重合



体の製造法は、エチレンと炭素数3～20のモノオレフィンと炭素数4～20のポリエン化合物とを触媒の存在下に共重合させてエチレン系共重合体を製造する方法であって、該触媒が下記の成分(A)および成分(B)を組合せたものであること、を特徴とするものである。

成分(A)：共役五員環配位子を少なくとも1個有する周期律表IVB～VIB族遷移金属化合物、

成分(B)：ヘキサインブチルアルモキサン。

<効果>本発明の製造法を用いると、高分子量のエチレン/オレフィン共重合体を高価なメチルアルモキサンを用いず、また、工業上の制約となる芳香族炭化水素溶媒を使用する必要もなく得ることが可能になる。

【0014】本発明では、特定の成分(B)を使用すると得られるエチレン系共重合体の分子量が特に大きくなる。分子量を大きくする効果が特に著しいのは、

式(I) = $Q_a(C_5H_{5-a}R^a)_b(C_5H_{5-c}R^c)_dMeXY$

で表わされる化合物を成分(A)として使用する場合であり、中でも $Me = Ti, Zr, Hf$ 、特に $Me = Zr$ である式(I)の化合物と成分(A)として用い、成分(B)と組合せて触媒として使用すると、前記本発明の効果が大きい。

〔発明の具体的説明〕本発明によるエチレン系共重合体の製造法は、下記の成分(A)および成分(B)を組合せた触媒の存在下に、エチレンと炭素数3～20のモノオレフィン、あるいはエチレン、炭素数3～20のモノ*

$Q_a(C_5H_{5-a}R^a)_b(C_5H_{5-c}R^c)_dMeXY$ (I)

$S_b(C_5H_{5-b}R^b)_dZMeXY$ (II)

〔ここで、 $(C_5H_{5-a}R^a)_b$ 、 $(C_5H_{5-c}R^c)_d$ および $(C_5H_{5-b}R^b)_d$ は、それぞれ、Meに配位する共役五員環配位子を示す。Qは、二つの共役五員環配位子間を架橋する結合性基を示す。Sは、共役五員環配位子とZ基を架橋する結合性基を示す。Meは、周期律表IVB～VIB族の遷移金属を示す。XおよびYは、それぞれ、水素、ハロゲン基、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1～20のリン含有炭化水素基または炭素数1～20のケイ素含有炭化水素を示す。Zは、酸素、イオウ、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～12のチオアルコキシ基、炭素数1～40のケイ素含有炭化水素基、炭素数1～40の窒素含有炭化水素基または炭素数1～40のリン含有炭化水素基を示す。R^a、R^b および R^c は、それぞれ、炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数1～24のケイ素含有炭化水素基、炭素数1～18のリン含有炭化水素基、炭素数1～18の窒素含有炭化水素基または炭素数1～18のホウ素含有炭化水素基を示す。aは、0または1を示す。b、cおよびdは、aが0のときは $0 \leq b \leq 5$ 、 $0 \leq c \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 5$ を、aが1のときは $0 \leq b \leq 4$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ を示

*オレフィンおよび炭素数4～20のポリエン化合物を共重合させることからなる。ここで、「成分(A)および成分(B)を組合せた触媒」とは、本発明の効果を損わない限り、成分(A)および成分(B)以外の成分を組合せた触媒を包含するものである。

成分(A)

成分(A)は、共役五員環配位子を少なくとも1個有する周期律表IVB～VIB族遷移金属化合物である。

【0015】この化合物それ自身は、所謂メタロセン化合物として公知のものである。ここでいう「共役五員環配位子」は基本的なシクロペンタジエニル環の他に、シクロペンタジエニル環を構成員とする縮合環を包含するものであり、従って、その代表例は、シクロペンタジエニル基、インデニル基およびフルオレニル基（およびその核置換体）である。

【0016】含有されている遷移金属の原子価を充足させるべくこの化合物は各種の置換基を有する。

【0017】本発明では上記の通りに定義される遷移金属化合物を一般に対象とするが、このような化合物で特に好ましいのは、下式(I)および下式(II)で示される化合物である。これらは、各化合物間および（または）化合物間で、併用することができる。

【0018】この好ましい化合物(I)および(II)の詳細は、下記の通りである。

【0019】

す。〕で表わされる遷移金属化合物である。

【0020】Qは二つの共役五員環配位子間を架橋する結合性基を、Sは共役五員環配位子とZ基を架橋する結合性基を表し、具体的には、たとえば下記のものがある。

(イ) メチレン基、エチレン基、イソプロピレン基、フェニルメチルメチレン基、ジフェニルメチレン基、シクロヘキシレン基等のC₁～C₄アルキレン基もしくはシクロヘキシレン基、またはその側鎖低級アルキルまたはフェニル置換体、(ロ) シリレン基、ジメチルシリレン基、フェニルメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、ジシリレン基、テトラメチルジシリレン基等のシリレン基もしくはオリゴシリレン基またはその側鎖低級アルキルまたはフェニル置換体、(ハ) ゲルマニウム、リン、窒素、ホウ素あるいはアルミニウムを含む炭化水素基、すなわち架橋基として必要なこれら元素の2価の原子価を除いた炭化水素基、好ましくは低級アルキルまたはフェニル基、あるいはヒドロカルビルオキシ基、好ましくは低級アルコキシ基、具体的には(CH₃)₂Ge基、(C₆H₅)₂Ge基、(CH₃)₂P基、(C₆H₅)₂P基、(C₄H₉)₂N基、(C₆H₅)₂N基、(CH₃)₂B基、(C₄H₉)₂B基、(C₆H₅)₂B



基、 $(C_6H_5)Al$ 基、 $(CH_3O)Al$ 基等、である。好ましくはアルキレン基およびシリレン基である。 a は0または1である。

【0021】上記一般式において、 $(C_6H_5)_{a+b}R^4$ 、 $(C_6H_5)_{a+c}R^5$ および $(C_6H_5)_{a+d}R^6$ で表される共役五員環配位子は、それぞれ別個に定義されているけれども、 b 、 c および d 、ならびに R^4 、 R^5 および R^6 の定義そのものは同じであるから（詳細後記）、この三つの共役五員環基は同一でも異なってもよいことはいうまでもない。

【0022】この共役五員環基の一つの具体例は、 $b=0$ （あるいは $c=0$ 、 $d=0$ ）のシクロペンタジエニル基（架橋基 Q あるいは S 以外の置換基のない）である。この共役五員環基が $b \neq 0$ （あるいは $c \neq 0$ 、 $d \neq 0$ ）であって置換基を有するものである場合、 R^4 （あるいは R^5 、 R^6 ）の一つの具体例は、炭化水素基（ $C_1 \sim C_{20}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_{12}$ ）であるが、この炭化水素基は一価の基としてシクロペンタジエニル基と結合していても、またこれが複数個存在するときにその2個がそれぞれの ω -端で結合してシクロペンタジエニル基の一部と共に環を形成していてもよい。後者の代表例は、 R^4 （あるいは R^5 、 R^6 ）が当該シクロペンタジエニル基の二重結合を共有して縮合六員環を形成しているもの、すなわちこの共役五員環基がインデニル基またはフルオレニル基であるものである。すなわち、この共役五員環基の代表例は、置換または非置換の、シクロペンタジエニル基、インデニル基およびフルオレニル基である。

【0023】 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ、上記の $C_1 \sim C_{20}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_{12}$ の炭化水素基の外に、ハロゲン基（たとえば、フッ素、塩素、臭素）、 $C_{1 \sim 12}$ のアルコキシ基、 $C_{1 \sim 24}$ のケイ素含有炭化水素基（たとえば、ケイ素原子を $-Si(R)(R')$ の形で含む炭素数1~24の基）、 $C_{1 \sim 18}$ のリン含有炭化水素基（たとえば、リン原子を $-P(R)(R')$ の形で含む炭素数1~18の基）、 $C_{1 \sim 18}$ の窒素含有炭化水素基（たとえば、窒素原子を $-N(R)(R')$ の形で含む炭素数1~18の基）あるいは $C_{1 \sim 18}$ のホウ素含有炭化水素基（たとえば、ホウ素原子を $-B(R)(R')$ の形で含む炭素数1~18の基）である。 b （あるいは c 、 d ）が2以上であって R^4 （あるいは R^5 、 R^6 ）が複数個存在するときは、それらは同一でも異なってもよい。

【0024】 b 、 c および d は、 a が0のときは $0 \leq b \leq 5$ 、 $0 \leq c \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 5$ を、 a が1のときは $0 \leq b \leq 4$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ を満足する整数である。

【0025】 Me は、周期律表IVB~VIB族遷移金属、好ましくはチタン、ジルコニウムおよびハフニウムである。特にジルコニウムが好ましい。

【0026】 Z は、酸素（ $-O-$ ）、イオウ（ $-S-$ ）、炭素数1~20、好ましくは1~10のアルコキシ基、炭素数1~20、好ましくは1~12のチオアルコキシ基、炭素数1~40、好ましくは1~18のケイ素含有炭化水素基、炭素数1~40、好ましくは1~18の窒素含有炭化水素基、炭素数1~40、好ましくは1~18のリン含有炭化水素基である。 Z が酸素およびイオウのように二価の基であるときは、その原子価の一方は前記の通り S によって定義され、他方は X または Y によって充足される。

【0027】 X および Y は、各々独立して、水素、ハロゲン基、炭素数1~20、好ましくは1~10の炭化水素基、炭素数1~20、好ましくは1~10のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1~20、好ましくは1~12のリン含有炭化水素基（具体的には、たとえばジフェニルホスフィン基）、あるいは炭素数1~20、好ましくは1~12のケイ素含有炭化水素基（具体的には、たとえばトリメチルシリル基）である。 X と Y とは同一でも異なってもよい。これらのうちハロゲン基、炭化水素基が好ましい。

【0028】 Me がジルコニウムである場合のこの遷移金属化合物の具体例は、下記の通りである。

【0029】(イ) 架橋する結合基を有せず共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、例えば

- (1) ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、(2) ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、(3) ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、(4) ビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、(5) ビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、(6) ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、(7) ビス（ n -ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、(8) ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、(9) ビス（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、(10) ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、(11) ビス（シクロペンタジエニル）メチルジルコニウムモノクロリド、(12) ビス（シクロペンタジエニル）エチルジルコニウムモノクロリド、(13) ビス（シクロペンタジエニル）フェニルジルコニウムモノクロリド、(14) ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、(15) ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジフェニル、(16) ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジネオペンチル、(17) ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジハイドライド、(18) （シクロペンタジエニル）（インデニル）ジルコニウムジクロリド、(19) （シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド等。

【0030】(ロ) アルキレン基で架橋した五員環配位

子を2個有する遷移金属化合物、例えば

- (1) メチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(2) エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(3) エチレンビス (インデニル) ジルコニウムモノハイドライドモノクロリド、(4) エチレンビス (インデニル) メチルジルコニウムモノクロリド、(5) エチレンビス (インデニル) ジルコニウムモノメトキシモノクロリド、(6) エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジエトキシド、(7) エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジメチル、(8) エチレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、(9) エチレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(10) エチレンビス (2-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(11) エチレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(12) エチレンビス (2-メチル-4-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(13) エチレンビス (2, 4-ジメチル-5, 6, 7-トリヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、(14) エチレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(15) エチレン (2-メチル-4-tertブチルシクロペンタジエニル) (3'-tertブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(16) エチレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(17) イソプロピリデンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(18) イソプロピリデンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(19) イソプロピリデンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(20) イソプロピリデン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(21) イソプロピリデン (2-メチル-4-tertブチルシクロペンタジエニル) (3'-tertブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(22) メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(23) メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムモノクロリド、(24) メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、(25) メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジフェニル、(26) メチレン (シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(27) メチレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタ

- ジエニル) ジルコニウムジクロリド、(28) イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(29) イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(30) イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(31) イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(32) イソプロピリデン (2-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(33) イソプロピリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(34) イソプロピリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(35) エチレン (シクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(36) エチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(37) エチレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(38) エチレン (2, 5-ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(39) ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(40) ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(41) シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(42) シクロヘキシリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド等。

【0031】(ハ) シリレン基架橋五員環配位子を有する遷移金属化合物、例えば

- (1) ジメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(2) ジメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、(3) ジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(4) ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(5) ジメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(6) フェニルメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(7) フェニルメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、(8) フェニルメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(9) フェニルメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペン



タジエニル) ジルコニウムジクロリド、(10) フェニルメチルシリレン (2, 3, 5 - トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5' - トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(11) フェニルメチルシリレンビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(12) ジフェニルシリレンビス (2, 4 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド

(13) ジフェニルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(14) ジフェニルシリレンビス (2 - メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド

(15) テトラメチルジシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(16) テトラメチルジシリレンビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(17) テトラメチルジシリレン (3 - メチルシクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(18) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル)

(3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(19) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(20) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(21) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 4 - ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(22) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(23) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(24) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(25) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2, 7 - ジ - t - プチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(26) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(27) ジメチルシリレン (2 - メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(28) ジメチルシリレン (2, 5 - ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(29) ジメチルシリレン (2 - エチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(30) ジメチルシリレン (2, 5 - ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(31) ジエチルシリレン (2 - メチルシクロペンタジエニル) (2, 7 - ジ - t - プチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(32) ジメチルシリレン (2, 5 - ジメチルシクロペンタジエニル) (2, 7 - ジ - t - プチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(33) ジメチルシリレン (2 - エチルシクロペンタジエニル) (2, 7 - ジ - t - プチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(34) ジ

メチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル)

(2, 7 - ジ - t - プチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(35) ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(36) ジメチルシリレン (ジメチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(37) ジメチルシリレン (エチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(38) ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド等。

【0032】(ニ) ゲルマニウム、アルミニウム、ホウ素、リンあるいは窒素を含む炭化水素基で架橋された五員環配位子を有する遷移金属化合物、例えば

(1) ジメチルゲルマニウムビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(2) ジメチルゲルマニウム (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(3) メチルアルミニウムビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(4) フェニルアルミニウムビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(5) フェニルホスフィノビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(6) エチルボラノビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(7) フェニルアミノビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(8) フェニルアミノ (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、等が例示される。

【0033】(ホ) 五員環配位子を1個有する遷移金属化合物、例えば

(1) ペンタメチルシクロペンタジエニル - ビス (フェニル) アミノジルコニウムジクロリド、(2) インデニル - ビス (フェニル) アミノジルコニウムジクロリド、(3) ペンタメチルシクロペンタジエニル - ビス (トリメチルシリル) アミノジルコニウムジクロリド、(4) ペンタメチルシクロペンタジエニルフェノキシジルコニウムジクロリド、(5) ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (t - プチルアミノ) ジルコニウムジクロリド、(6) ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) フェニルアミノジルコニウムジクロリド、(7) ジメチルシリレン (テトラヒドロインデニル) デシルアミノジルコニウムジクロリド、(8) ジメチルシリレン (テトラヒドロインデニル) (ビス (トリメチルシリル) アミノ) ジルコニウムジクロリド、(9) ジメチルゲルマン (テトラメチルシクロペンタジエニル) フェニルアミノジルコニウムジクロリド、等が例示される。

【0034】(ヘ) また、上記 (イ) ~ (ホ) の化合物の塩素を臭素、ヨウ素、ヒドリド、メチル、フェニル等に置きかえたものも使用可能である。

【0035】さらに、本発明では、遷移金属成分、成分(A)、として上記 (イ) ~ (ヘ) に例示したジルコニ

10

20

30

40

50



ウム化合物の中心金属をジルコニウムからチタン、ハフニウム、ニオブ、モリブデンまたはタングステン等に換えた化合物も用いることができる。

【0036】これらのうちで好ましいのは、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物およびチタニウム化合物である。さらに好ましいのは、アルキレン基あるいはシリレン基で架橋したチタニウム化合物、ジルコニウム化合物およびハフニウム化合物である。

<成分(B)>成分(B)は、ヘキサイズブチルアルモキサンである。ヘキサイズブチルアルモキサンは、例えば、下記の方法で製造することができる。

(1) ヘキサン溶媒中に硫酸銅五水和物を懸濁させ、-50℃に冷却した後、水1モルに対し、4/3倍モルのトリイズブチルアルミニウムを滴下した後、ゆっくり室温に戻す方法、

(2) ヘプタンに希釈したトリイズブチルアルミニウム中に、高速攪拌下、Al1に対し3/4モルの水分量に対応する飽和水を含有したトルエンを滴下する方法。

(3) テトライズブチルアルモキシンのヘキサン希釈液中に、高速攪拌下、Al1に対し1/4モルの水分量に対応する飽和水を含有したトルエンを滴下する方法。

<任意成分(C)>本発明によるエチレン系共重合体の製造法で用いられる触媒は、「成分(A)および成分

(B)を組合せたもの」であって、この「成分(A)および成分(B)を組合せてなる」触媒は、本発明の効果を損わない限りにおいて成分(A)および成分(B)以外の任意成分(C)を使用することが可能であることは前記したところである。任意成分(C)としては、

(イ) 活性水素含有化合物、例えば、 H_2O 、メタノール、エタノールおよびブタノール等、(ロ) 電子供与性化合物、例えばエーテル、エステルおよびアミン等、

(ハ) 無機酸エステル、例えばホウ酸エチル、ホウ酸フェニル、リン酸メチル、リン酸エチル、リン酸フェニル、亜リン酸フェニル、テトラエトキシシラン、テトラフェノキシシランおよびジフェニルジメトキシシラン等、(ニ) 有機金属化合物、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイズブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルエチルマグネシウム、ブチルマグネシウムブロミドおよびブチルリチウム等、を例示することが出来る。また、シロキシ化合物、例えばテトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサンおよびメチルヒドロジェンポリシロキサン等も使用可能である。

<触媒の形成>本発明による触媒成分(成分(A))は、これと上記の成分(B)ならびに必要により前記のような任意成分(C)とを重合槽内で、あるいは重合槽外で、重合させるべきモノマーの存在下あるいは不存在下に、接触させることによりオレフィン重合用触媒とすることが出来る。

【0037】成分(A)と成分(B)からなる触媒を重合で使用する場合の上記成分(A)および成分(B)の使用量は任意であるが、一般的には成分(B)中のアルミニウム原子と成分(A)の遷移金属(Me)の原子比(Al/Me)で0.01~100, 000, 好ましくは0.1~30, 000, さらに好ましくは2~10, 000である。接触方法は、任意であって、重合時に各成分を別々に導入して接触させてもよいし、予め接触させて使用してもよい。

<単量体/共重合体>本発明は、エチレンと炭素数3~20のモノオレフィン、またはエチレン、炭素数3~20のモノオレフィンおよび炭素数4~20のポリエン化合物、の共重合体を製造することを目的とするものである。

【0038】(イ) 炭素数3~20のオレフィンとしては、具体的には、炭素数3~20程度の α -オレフィン、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-ペンテン-1、3-メチルブテン-1、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-エイコセンおよびスチレン等であり、好ましくは炭素数3~10の α -オレフィン、炭素数5~15程度の環状オレフィン、例えばシクロペンテン、ノルボルネン、シクロヘプテン、シクロオクテン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチルノルボルネン、テトラヒドロ-4, 7-メタノインデン、1, 4, 5, 8-ジメタノ-オクタヒドロナフタレンおよび2-プロピル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-オクタヒドロナフタレン等が例示される。

【0039】(ロ) 炭素数4~20のジエン化合物としては、炭素数4~20程度の鎖状ジエンおよび炭素数6~15程度の環状ジエン、具体的には、例えばブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエン、ノルボルナジエン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、ジビニルベンゼン等が例示される。本発明では、炭素数4~12の鎖状ジエンが好ましい。

【0040】共重合体として好ましいものは、(イ) エチレンと一種の炭素数3~20のオレフィンの共重合体の中では、例えば、エチレン/プロピレン、エチレン/1-ブテン、エチレン/1-ヘキセン、エチレン/1-オクテン、エチレン/ノルボルネンおよびエチレン/ジメタノオクタヒドロナフタレン共重合体等、(ロ) エチレンと二種以上の炭素数3~20のオレフィン共重合体の中では、例えば、エチレン/1-ブテン/1-デセン、エチレン/プロピレン/ノルボルネン、エチレン/プロピレン/スチレンおよびエチレン/1-ヘキセン/4-メチルペンテン-1共重合体等、(ハ) エチレン、炭素数3~20のオレフィン、ジエンの多元共重合体の



中では、例えば、エチレン／プロピレン／エチリデンノルボルネン、エチレン／1-ブテン／メチルオクタジエン、エチレン／プロピレン／1, 5-ヘキサジエン、エチレン／ノルボルネン／ノルボルナジエンおよびエチレン／スチレン／ジビニルベンゼン共重合体等、が例示される。

【0041】共重合体の各モノマーの組成は、各モノマー成分の合計を100モル%とした場合に、エチレン20～99モル%、炭素数3～20のオレフィン1～80モル%、炭素数4～20のポリエン化合物0～10モル%の範囲である。好ましくはエチレン50～99モル%、オレフィン1～50モル%、ジエン0～5モル%の範囲である。

＜共重合体の製造＞本発明の共重合体の製造法は、溶媒を用いる溶媒重合に適用されるのはもちろんであるが、実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合、気相重合、熔融重合にも適用される。また、連続重合、回分式重合、さらには、多相を使用する連続重合にも適用される。

【0042】溶媒重合の場合の溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、ペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族または芳香族炭化水素溶媒の単独あるいは混合物が用いられる。

【0043】重合温度は、-78～300℃程度、好ましくは-20～250℃、である。反応系のオレフィン圧には特に制限がないが、好ましくは常圧～3000Kg/cm²-Gの範囲である。また、重合に際しては公知の手段、例えば温度、圧力の選定あるいは水素の導入により分子量調節を行なうことができる。

【0044】

【実施例】

実施例-1

成分(A)の製造

ジメチルシリレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドを、J. Orgmet. Chem. (342)21～29 1988及びJ. Orgmet. Chem. (369)359～370 1989に従って合成した。

【0045】具体的には、窒素置換した300ミリリットルフラスコに、ビス(インデニル)ジメチルシラン5.4gをテトラヒドロフラン150ミリリットルに希釈し、-50℃以下に冷却した後、n-ブチルリチウム(1.6M/L)23.6ミリリットルを30分かけて滴下した。滴下終了後、1時間かけて室温まで昇温し、室温下で4時間反応させて反応液Aを合成した。

【0046】窒素置換した500ミリリットルフラスコに、テトラヒドロフラン200ミリリットルを導入し-50℃以下に冷却した後、四塩化ジルコニウム4.38グラムをゆっくり導入した。次いで反応液Aを全量導入した後、3時間かけてゆっくり室温まで昇温した。室温下で2時間反応させた後、さらに60℃に昇温し2時間反応させた。反応終了後、溶媒を減圧留去した後、トル

エン100ミリリットルに溶解し再留去によりジメチルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド粗結晶を3.86グラム得た。

【0047】次いで、この粗結晶をジクロロメタン150ミリリットルに溶解し、500ミリリットルオートクレーブに導入し、白金-カーボン(0.5重量%白金担持)触媒5グラム導入後、H₂=50Kg/cm²G、50℃の条件下で5時間水添反応を行なった。反応終了後、触媒を濾別した後、溶媒を減圧留去し、トルエンで抽出した後再結晶することにより、目的のジメチルシリレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド1.26グラムを得た。

成分(B)の製造

ヘキサイソブチルアルモキサンを以下の方法に従って合成した。

【0048】具体的には、窒素置換した500ミリリットルのフラスコに、n-ヘキサン100ミリリットル及び硫酸銅5水和物10グラム(H₂Oで0.2モル)を導入し、-50℃以下に冷却した。次いで、n-ヘキサン希釈のトリイソブチルアルミニウム(10wt%)を310ミリリットル(0.267モル)を20分かけて-40℃を越えない速度でフィードした。フィード終了後、2時間かけて反応系を室温に昇温し、室温下で1晩反応させた。反応終了後、硫酸銅を濾過で除去した後、高真空中で溶媒及びフリーのトリイソブチルアルミを留去し、目的の粘稠な液体であるヘキサイソブチルアルモキサン32グラムを得た。この化合物1グラム中にはA1原子が、20.2重量%含まれていた。

エチレン／プロピレンの重合

30 十分に窒素置換した攪拌および温度制御装置のついた内容積1.5リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、充分脱水および脱酸素したヘプタン500ミリリットル、上記で得た成分(B)ヘキサイソブチルアルミニウムのヘキサン希釈液(0.2グラム/cc)を2.5ミリリットル(1.0ミリモル)、及び成分(A)のジメチルシリレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドを0.456ミリグラム(1マイクロモル)導入し、40℃に昇温した。昇温後、エチレン300cc/min、プロピレン300cc/minで一定速度で各モノマーを1時間導入し、重合を実施した。1時間後の最終圧力は4.1kg/cmGであった。フィード終了とともに、モノマーをパージし、重合スラリーを塩酸エタノール500ミリリットル中に抜き出し、水洗を行なった後、スチームストリッピングで溶媒を留去して得られたポリマーをアセトン洗浄した後、乾燥させた。その結果、26.8グラムのエチレンプロピレン共重合体を得た。得られたポリマーの分子量は重量平均分子量で468,000、数平均分子量211,000、エチレン含量は66.7重量%であった。

50 比較例-1



成分 (B) のヘキサイソブチルアルモキサンのかわりに、WITCO社製メチルアルモキサンを58ミリグラム (1ミリモル) 用いる以外は、全て実施例-1と同一条件で重合操作を行なった。結果は表-1に示される通りである。

実施例-2、3、4、5

エチレン、プロピレンのフィード速度、並びに重合温度を表-1に示すように変更する以外は全て実施例-1と同一条件で重合操作を行なった。結果は表-1に示される通りである。

実施例-6

エチレン/1-ヘキセンの共重合

十分にエチレンガスで置換した攪拌および温度制御装置のついた内容積1.5リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、十分に脱水および脱酸素したヘプタン500ミリリットル、1-ヘキセン30ミリリットル、実施例-1で合成した触媒成分 (B) をアルミニウム換算で1ミリモル、次いで実施例-1で合成したジメチルシリレンビス (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリドを1マイクロモル加えた後昇温し、70℃、7kg/cm² G、2時間重合操作を行なった。重合終了後、3リットルのエタノール中に重合反応液を投入し、析出した重合体を濾別し乾燥したところ、21.9グラムのポリマーを得た。従って触媒活性は、48,000g・ポリマー/g成分 (A) であった。190℃のMIは0.85g/10分、ポリマーの融点は108.9℃、¹³C-NMRの測定の結果、1-ヘキセンの含量は4.1モル%であった。

実施例-7

エチレン/1-ヘキセン/1,5-ヘキサジエン共重合

1,5-ヘキサジエンを10ml使用し、1-ヘキセン使用量を20mlにする以外は全て実施例-6と同一条件で重合操作を行なった。結果は表-2に示される通りである。

比較例-2

エチレン/1-ヘキセン共重合

実施例-6において、ヘキサイソブチルアルモキサンのかわりに、WITCO社製メチルアルモキサンを1mM用いる以外は全て実施例-6と同一条件で重合操作を行なった。結果は表-2に示される通りである。

実施例-8

WITCO社製ヘキサイソブチルアルモキサンを1ミリモル用いる以外は全て、実施例-6と同一条件で重合操

* 作を行なった。結果は表-2に示される通りである。

実施例-9

成分 (A) の合成

ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (tert-ブチルアミド) チタニウムジクロリドの合成

十分に窒素置換した300ミリリットルのフラスコに、脱水及び脱気したテトラヒドロフラン (THF) 100ミリリットルを入れ、これに関東化学 (株) 社製 (tert-ブチルアミド) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジメチルシラン2.52グラム (10ミリモル) を溶解した。次いで、これを-50℃以下に冷却した後、これに1.5M濃度にジエチルエーテルで希釈したメチルリチウムを13.4ミリリットル (20ミリモル) を10分かけて導入した。次いで1時間かけて室温まで昇温し、室温下で6時間反応させた。反応終了後、溶媒を留去した後、THFで数回洗浄し、ジリチウム (tert-ブチルアミド) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジメチルシラン2.16グラムを得た。

【0049】次いで、充分窒素置換した300ミリリットルフラスコに、脱水および脱酸素したジエチルエーテル100ミリリットルおよび四塩化チタニウム0.38グラム (2ミリモル) を-50℃以下で混合した。次いで、これに、上記で得たジリチウム (tert-ブチルアミド) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジメチルシラン2ミリモル (0.53グラム) をテトラヒドロフラン10ミリリットルに希釈したものを、-50℃以下で30分かけて滴下した。滴下終了後、1時間かけて室温まで昇温し、室温下で1昼夜反応させた。反応終了後、溶媒を留去した後、トルエン50ミリリットルを加え濾別により塩化リチウムを除去した。次いでトルエンを蒸溜し、n-ペンタン30ミリリットルを加えて溶解させた後、冷蔵庫に一昼夜保管した結果、0.25グラムの黄色の結晶として目的のジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) tert-ブチルアミドチタニウムジクロリドを得た。

エチレン/1-ヘキセンの重合

上記成分 (A) を2マイクロモル用い、重合温度を95℃にする以外は全て実施例-8と同一条件で重合操作を行なった。結果は表-2に示される通りである。

【0050】

【表1】



表-1

	モノマーフィード		成分(B)	重合 温度	触媒活性 (gポリマー/ g成分(A))	エレン 含量 (wt%)	分 子 量	
	エチレン	プロピレン					重量平均 分子量	数平均 分子量
実施例-1	300cc/ min	300cc/ min	HIBAO 合成品 1 mM	40℃	59,000	66.7	468,000	211,000
比較例-1	↓	↓	MAO 1 mM	↓	67,500	45.0	82,000	40,500
実施例-2	200cc/ min	400cc/ min	HIBAO 合成品 1 mM	↓	52,800	38.9	342,500	137,000
実施例-3	100cc/ min	400cc/ min	↓	↓	44,600	17.5	472,000	191,000
実施例-4	200cc/ min	400cc/ min	↓	70℃	61,000	51.5	182,000	90,500
実施例-5	300cc/ min	300cc/ min	↓	↓	82,200	73.2	260,000	102,000

HIBAO:ヘキサイソブチルアルモキシサン

MAO:WITCO社製メチルアルモキシサン

【0051】

【表2】

表-2

	成 分 (B)	エチレン	オレフ イン	ジ エ ン	重合 温度	触媒活性 (gポリマー/ g成分(A))	M I 190℃ (g/10分)	融 点 (℃)	ヘキセン 含 量 (モル%)
実施例-6	HIBAO 合成品 1 mM	7kg/atG	1-ヘキセン 30ml	—	70℃	48,000	0.85	108.9	4.1
実施例-7	↓	↓	1-ヘキセン 20ml	1,5- ヘキサジエン 10ml	↓	44,000	0.33	115.1	—
比較例-2	MAO 1 mM	↓	1-ヘキセン 30ml	—	↓	88,000	4.68	104.2	4.6
実施例-8	HIBAO WITCO 社製 1 mM	↓	↓	—	↓	52,800	1.02	107.2	4.3
実施例-9	HIBAO WITCO 社製 2 mM	↓	↓	—	95℃	35,000	2.7	77.0	9.6

【0052】

【発明の効果】本発明によるエチレン系共重合体の製造法によれば、高分子量のエチレン/オレフィン共重合体を高価なメチルアルモキシサンを用いず、そして、工業上*

*の制約となる芳香族炭化水素溶媒を使用する必要もなく得ることが可能になることは、「発明の概要」の項において前記したところである。

